Über die

Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf einige Amidoxime.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doctorwürde

von der philosophischen Facultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

genehmigt

und nebst den beigefügten Thesen öffentlich zu verteidigen

am 29. Juni 1891 12 Uhr

von

GUSTAV CRAYEN

aus Leipzig.

Opponenten:

Herr Dr. phil. Aug. Clemm.
Herr cand. phil. Kayser.
Herr cand. phil. M. Nicolitsch.

BERLIN 1891.

Druck von Martin Oldenbourg, Adlerstrafse 5.

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet

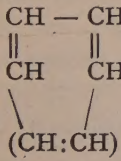
vom

Verfasser.

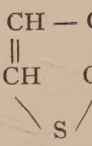
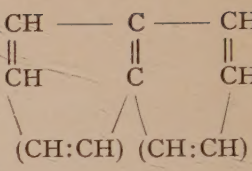
I. Theoretischer Teil.

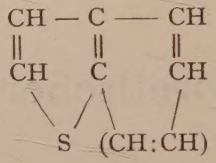
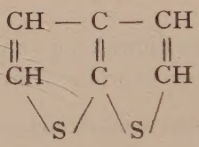
Bei der Beobachtung der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf einige Amidoxime sind bereits früher Körper aufgefunden worden, welche die ringförmige Atomverkettung — C<N — S>C — zu enthalten schienen[1]). Ueber ihre genaue Entstehungsweise und ihre Eigenschaften war noch nichts Näheres bekannt. Auf Veranlassung von Herrn Prof. Tiemann habe ich eine Untersuchung der erwähnten Körper unternommen. Bevor ich die Resultate derselben mitteile, sei es mir gestattet, in Kürze einen Überblick über die hauptsächlichsten der bereits bekannten schwefelhaltigen Atomringe zu geben:

Es hat sich herausgestellt, dafs in den meisten derjenigen Körper, in denen man nach dem gegenwärtigen Stande der chemischen Forschung eine ringförmige Verkettung von Kohlenstoffatomen allein oder von Kohlenstoff- und Stickstoffatomen annehmen mufs, und welche innerhalb dieses Ringes die Atomgruppe — CH = CH — enthalten, diese letztere durch die Imidogruppe oder Sauerstoff oder Schwefel vertreten werden kann. Bei dem Eintritt von Schwefel steht neben dem einfachsten aller ringförmigen Körper, dem Benzol, dem für den vorliegenden Zwecke die

Formel  gegeben werden kann, das Thiophen, von der

[1]) Schubart, Ber. XXII, 2441.

Formel  neben dem Naphtalin  ,

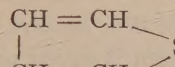
das Thionaphten  und das Thiophten  .

Ebenso entsprechen sich die Pyridine und Thiazole, die Chinolinderivate und die Abkömmlinge des o-Amidophenylmercaptans. Dafs die Ähnlichkeit der einander entsprechenden schwefelhaltigen und schwefelfreien Körper durchaus nicht nur schematischer Natur ist, dafs sie vielmehr in den meisten Fällen mit einer grofsen Ähnlichkeit im chemischen Verhalten Hand in Hand geht, wird sich zeigen, wenn nunmehr die einzelnen Gruppen genauer in's Auge gefafst werden.

1. Thiophen und Penthiophen.

Das Thiophen, schon lange in den Händen der Chemiker, hat sich den Augen derselben einige Zeit entzogen, da es, ein steter Begleiter des fabrikmäfsig gewonnenen Benzols, von diesem durch seine Eigenschaften kaum zu unterscheiden ist. Erst im Jahre 1883, als V. Meyer die Beobachtung machte, dafs ganz reines Benzol die ihm früher zugeschriebene Farbenreaction mit Isatin und conc. Schwefelsäure nicht hervorrief[1]), trat die Vermutung auf, dafs die Reaction vielmehr einem anderen im käuflichen Benzol enthaltenen Körper zukomme. V. Meyer suchte denselben und fand ihn in Gestalt des Thiophens[2]), welches

[1]) V. Meyer, Die Thiophengruppe 1.
[2]) V. Meyer, Ber. XVI, 1465.

durch Schütteln mit conc. Schwefelsäure, die es unter Sulfonsäurebildung leicht aufnimmt, dem Benzol entzogen werden konnte[1]). Die Analysen des nach später zu erwähnenden Methoden rein dargestellten freien Thiophens ergaben die Zusammensetzung C_4H_4S und genaue Erwägungen lassen als die einzig mögliche Structurformel  erscheinen[2]), d. h. das Thiophen ist ein Benzol, in welches statt einer Atomgruppe — (CH : CH) — ein Schwefelatom eingetreten ist.

Die Entstehungsweisen des Thiophenringes sind mannigfache. Im Steinkohlentheer kommt es fertig gebildet vor. Acetylen und Aethylen beim Durchleiten durch siedenden Schwefel, Aethylen, Leuchtgas und Ligroïn beim Überleiten über glühenden Pyrit bilden Thiophen. Aethylsulfid beim Leiten durch glühende Röhren, Krotonsäure, Paraldehyd, normale Buttersäure, Äther[3]), Erythrit[4]) beim geeigneten Behandeln mit Schwefelphosphor geben dasselbe Resultat und Schleimsäure[5]) und Isozuckersäure[6]) schliefsen sich unter dem Einflusse von Schwefelbarium gleichfalls zum Thiophenringe, die letztere unter Bildung einer Carbonsäure, zusammen. Alle diese Bildungsweisen sind für die Auffassung der Constitution wichtig, doch für die Darstellung nicht geeignet. Das reine Thiophen in ausgiebigerer Weise darzustellen eignet sich die Destillation der bereits erwähnten Sulfosäure[7]) oder die Entbromung des durch Versetzen des Destillates der rohen Sulfosäure mit Brom leicht zu erhaltenden Dibromthiophens mit Zinkstaub und alkoholischer Kalilauge[8]). Wichtiger aber noch ist die Darstellung des Thiophens durch die Einwirkung eines Gemenges von 3 T. Schwefel und 2 T. rotem Phosphor auf bernsteinsaures Natrium[9]), wie denn überhaupt Körper, welche

---

[1]) V. Meyer, Die Thiophengruppe 3. [2]) V. Meyer, Die Thiophengruppe 32—33. [3]) V. Meyer, Ber. XVIII, 217. [4]) Paal und Tafel, Ber. XVIII, 688. [5]) Paal und Tafel, Ber. XVIII, 456. [6]) Tiemann und Haarmann, Ber. XIX, 1257. [7]) V. Meyer, Die Thiophengruppe 4. [8]) V. Meyer, Die Thiophengruppe 12. [9]) Volhardt und Erdmann, Ber. XVIII, 454.

die Atomgruppe $-CO-\underset{|}{\overset{|}{C}}-\underset{|}{\overset{|}{C}}-CO-$ enthalten, eine grofse Neigung haben, sich unter dem Einflusse von Schwefelphosphor zu Thiophen oder Derivaten desselben zu condensieren.

Das reine Thiophen siedet nahe dem Benzol, bei 84,5°, erstarrt aber nicht bei 0°, sondern erst in einer sehr starken Kältemischung[1]). Gegen Alkalien und Alkalimetalle ist es sehr beständig, von conc. Schwefelsäure wird es aber schon bei einigem Stehen völlig zerstört. Eine grofse Reihe von Farbenreac tionen, welche früher als dem Benzol zugehörig betrachtet wurden, sind vielmehr dem Thiophen zuzuschreiben[2]). Der Indopheninreaction mit Isatin und conc. Schwefelsäure wurde bereits gedacht. Aufserdem gehört hierher die Bildung eines Farbstoffes mit Phenanthrenchinon, die Laubenheimer bei den Homologen gefunden, aber dem Toluol und Xylol zugeschrieben hatte[3]) und mit anderen Körpern, welche gleichfalls die Gruppe — CO — CO — enthalten, wie Phenylglyoxylsäure, Benzil, Alloxan[4]) während einfache Ketone, und solche, welche die beiden CO-Gruppen nicht direct verbunden enthalten, ähnliche Erscheinungen nicht zeigen. Dieselben Farbenerscheinungen wiederholen sich bei den meisten Derivaten des Thiophens.

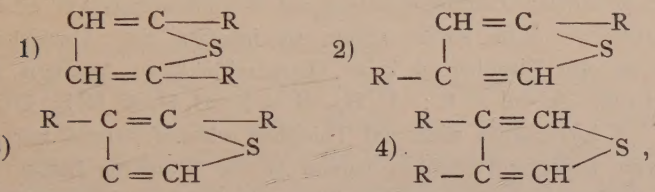
Betrachten wir die Abkömmlinge des Thiophens, so tritt die Wahrscheinlichkeit entgegen, dafs es im Gegensatz zur Benzolgruppe zwei Reihen von Monoderivaten geben wird, je nachdem das substituierende Radikal in die α Stellung, d. h. an ein dem Schwefel benachbartes Kohlenstoffatom, oder in die β-Stellung d. h. an ein durch eine CH-Gruppe von ihm getrenntes Kohlenstoffatom getreten ist. Umgekehrt ist die experimentell nachgewiesene Existenz zweier Reihen und nur zweier Reihen von Monoderivaten ein wesentliches Moment bei der Aufstellung der Constitutionsformel gewesen.

Dementsprechend haben wir unter den Homologen des Thiophens zwei Methylthiophene, Thiotolene genannt die sich

---

[1]) Volhard und Erdmann, Ber. XVIII, 454. [2]) V. Meyer, Die Thiophengruppe 8 und 24. [3]) Laubenheimer, Ber. VIII, 224. [4]) V. Meyer, Ber. XVI, 2972.

beide gemengt im Theer als Begleiter des Toluols finden[1]) und auch künstlich dargestellt werden können und zwar α-Thiotolen aus Lävulinsäure[2]) und β-Thiotolen aus Brenzweinsäure[3]) mit Schwefelphosphor. Das α-Thiotolen kann auch nach Fittig's allgemeiner Synthese aus α-Jodthiophen und Jodmethyl durch Einwirkung von Natrium gewonnen werden[4]). Ähnlich sind die beiden Aethylthiophene und höhere Homologe aufgefunden worden. Von den Disubstitutionsproducten sind 4 Isomere möglich, die den folgenden Formeln entsprechen würden:



also α-α-, α-β-meta-, α-β-ortho- und β-β-Derivate. Von den Dimethylthiophenen, den Thioxenen, sind in der That alle 4 Isomeren dargestellt worden[5]), natürlich gebildet neben dem Xyol des Theers findet sich nur das α-α-Derivat[6]). Besonders hervorgehoben sei nur noch das Dithienyl S C_4H_3 — C_4H_3 S, bei welchem ein Thiophenrest selbst in das Thiophen eingetreten ist und welches in der gleichen Weise, wie das analog constituierte Dibenzyl, durch Leiten von Thiophen durch glühende Röhren erhalten werden kann[7]).

Die Halogenderivate des Thiophens bilden sich ähnlich denen des Benzols nur viel leichter. Chlor und Brom wirken direct und selbst Jod in Gegenwart von Jodsäure oder Quecksilberoxyd schon in der Kälte[8]). Die entstehenden Derivate haben grofse Ähnlichkeit mit denen des Benzols. Die Homologen des Thiophens können natürlich auch in der Seitenkette halogenisiert werden. So entsteht aus Thenylalkohol

---

[1]) V. Meyer, Ber. XVI, 2970. [2]) Paal, Ber. XIX, 553. [3]) Volhard und Erdmann, Ber. XVIII, 454. [4]) V. Meyer und Kreis, Ber. XVII, 1559. [5]) V. Meyer, Die Thiophengruppe 283. [6]) V. Meyer, Die Thiophengruppe 49. [7]) Nahnsen, Ber. XVII, 789. [8]) V. Meyer, Die Thiophengruppe 70.

$C_4H_3S \cdot CH_2OH$ und Salzsäure Thenylchlorid $C_4H_3S \cdot CH_2Cl$ und Wasser[1]).

Nitroderivate lassen sich nur gewinnen, wenn man durch einen Luftstrom mitgerissene Thiophenteilchen in rote rauchende Salpetersäure einleitet, da bei einer directen Berührung mit Salpetersäure das Thiophen völlig zerstört wird. Es entstehen so Mono- und Dinitroproducte[2]).

Die Thiophenine, Amidoderivate des Thiophens, können aus den Nitroderivaten mit Zinn und Salzsäure und Zersetzung des gebildeten Zinndoppelsalzes mit Schwefelwasserstoff erhalten werden[3]). Vom Anilin zeigen sie insofern eine Abweichung, als sie mit Diazobenzol keine Diazoamidokörper, sondern Azofarbstoffe geben, z. B.: $C_6H_5 \cdot N = N \cdot C_4H_2S \cdot NH_2 \cdot HCl$ [4]).

Schwefelsäure wirkt auf Thiophen wie auf Benzol, nur wiederum bedeutend leichter, worauf ja die Trennung beider Verbindungeu beruht. Aus dem Theerthiophen erhält man hierbei ein Gemenge von α- und β-Thiophensulfosäure[5]). Eine anscheinend reine β-Säure entsteht durch Entbromung der Dibromthiophensulfosäure, beziehungsweise ihres aus dem Bleisalze gewonnenen Natriumsalzes mit Natriumamalgam[6]). Beim Sulfurieren halogenisierter Thiophene entstehen eigentümliche Sulfosäureanhydride z. B. $\begin{matrix} C_4Cl_3S \cdot SO_2 \\ C_4Cl_3S \cdot SO_2 \end{matrix} \!\!>\!\! O$ [7]), wie sie später auch in der Benzolreihe beobachtet worden sind.

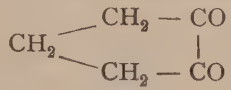
Bei den Hydroxylderivaten des Thiophens sind, wie bei den Benzolderivaten, zwei Gruppen zu unterscheiden, je nachdem sich die OH-Gruppe im Kern oder in der Seitenkette befindet, Phenole und Alkohole. Die Darstellungsweisen weichen von denen in der Benzolreihe indessen ab. Der einzige bekannte phenolartige Körper leitet sich von α-Thiotolen ab und wurde neben diesem bei der Einwirkung von Schwefelphosphor auf Lävulinsäure erhalten. Seine Formel ist $\begin{matrix} CH = C - OH \\ | \qquad\quad > S \\ CH = C - CH_3 \end{matrix}$,

---

[1]) V. Meyer, Die Thiophengruppe 73. [2]) Meyer und Stadler, Ber. XVII, 2648. [3]) V. Meyer, Die Thiophengruppe 108. [4]) Stadler, Ber. XVIII, 2316. [5]) V. Meyer, Die Thiophengruppe 112. [6]) ibid. 117. [7]) ibid. 121.

entsprechend seiner Darstellungsweise[1]). Ein wahrer Alkohol, der Thenylalkohol, $C_4H_3S \cdot CH_2OH$ kann aus Thiophenaldehyd durch Schütteln mit conc. wässeriger Kalilauge erhalten werden[2]).

Dieser Aldehyd des Thiophens selbst entsteht bei der Destillation der Thienylglyoxylsäure: $C_4H_3S \cdot CO \cdot COOH = CO_2 + C_4H_3S \cdot CHO$[3]) und zeigt ausgeprägte Aldehydeigenschaften. Neuerdings ist er auch durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf ein Monochlorderivat des Diketopentamethylens



erhalten worden nach der Gleichung:

$$C_5H_5ClO_2 + H_2S = H_2O + HCl + C_4H_3S \cdot CHO$$[4]).

Ketone sind in reicher Menge dargestellt und entstehen ganz allgemein nach Friedel-Craffts Methode aus Thiophenen und Säurechloriden in Gegenwart von Aluminiumchlorid[5]). Der einfachste Vertreter derselben ist das Acetothiënon $C_4H_3S \cdot CO \cdot CH_3$[6]). Schwefelsäure spaltet die Ketone in Säuren des Kohlenwasserstoffradikals und Sulfosäuren der Thiophene:

$$C_4H_3S \cdot CO \cdot R + H_2SO_4 = C_4H_3S \cdot SO_2HO + R \cdot COOH \cdot$$

und bietet in diesem Proceſs ein Mittel, zu der auf anderem Wege nicht zu erreichenden Sulfurierung der Homologen des Thiophens[7]).

Wichtig sind die Carbonsäuren des Thiophens. Die α-Monocarbonsäure wurde nach Würtz' Verfahren aus Jodthiophen und Chlorkohlensäurerester durch Behandlung mit Natriumamalgam gewonnen[8]) oder durch Oxydation von α-Thiotolen, α-Aethylthiophen, besser α-Acetotiënon oder Propiothiënon mit Permanganat in alkalischer Lösung[9]). Die Säure ist der Benzoësäure sehr ähnlich, schmilzt bei 126,5°, krystallisiert aus heiſsem Wasser und kann durch Sublimation rein gewonnen werden. Die β-Säure,

---

[1]) Paal, Ber. XIX, 553. [2]) Biedermann, Ber. XIX, 639. [3]) Biedermann, Ber. XIX, 637, 1854. [4]) Hantzsch, Ber. XXII, 2838. [5]) Biedermann und Gattermann, Ber. XIX, 688. [6]) Peter, Ber. XVII, 2643. [7]) Krekeler, Ber. XIX, 2624. [8]) Nahnsen, Ber. XVII, 2192. [9]) V. Meyer, Die Thiophengruppe 189.

durch Oxydation von β-Thiotolen[1]) erhalten, mit ähnlichen Eigenschaften, unterscheidet sich namentlich durch den Schmelzpunkt 136° und die Löslichkeitsverhältnisse einiger Derivate[2]). Aufserdem war noch eine dritte Säure durch Oxydation von Theerthiotolen aufgefunden worden, die mit der α-Säure scheinbar dieselben Derivate lieferte, sich von derselben aber durch den Schmelzpunkt 118—119° unterschied[3]). Nach vielen Bemühungen ist indessen nachgewiesen worden, dafs man es hier nur mit einem Zusammenkrystallisieren von 2 T. α- und 1 T. β-Säure zu thun hat[4]). — Der Thiophenrest kann natürlich auch in andere organische Säuren eingeführt werden. Unter den hierher gehörenden Körpern ist die durch partielle Oxydation von Acetothiënon entstehende Thienylglyoxylsäure $C_4H_3S \cdot CO\ COOH$[5]) wichtig, da sie das Material zur Darstellung des Thiophenaldehydes bietet. — Von den möglichen Dicarbonsäuren sind drei Isomere aufgefunden worden[6]), ebenso eine Thiophentricarbonsäure[7]).

Gleich dem Benzol vermag auch der Thiophenring seine doppelten Bindungen zu lösen und Halogen- oder Wasserstoffatome zu addieren. So entsteht z. B. der beim Einleiten von Chlor in eine Chloroformlösung von Thiophen beobachtete Körper C_4Cl_8S[8]). — Wasserstoff wird besonders leicht von Mono- uud Dicarbonsäuren addiert, wobei Hydrothiophensäure $C_4H_7S \cdot COOH$[9]) oder Tetrahydrothiophendicarbonsäure $C_4H_6S(COOH)_2$ erhalten werden[10]).

Wie der Phenylrest beim Eintritt in das Methan die wichtigen Gruppen der Diphenylmethane und Thriphenylmethane bildet, so vermögen auch Thiophenreste die Wasserstoffatome des Methans zu ersetzen. Vertreter der resultierenden Körperklassen sind Dithienylmethan $CH_2(C_4H_3S)_2$[11]) und die Base des dem Malachitgrün entsprechenden Thiophengrüns:

---

[1]) Muhlert, Ber. XVIII, 3003. [2]) Damsky, Ber. XIX, 3284. [3]) V. Meyer, Die Thiophengruppe 197. [4]) ibid. 207. [5]) Peter, Ber. XVIII, 537. [6]) V. Meyer, Die Thiophengruppe 238, 244, 246. [7]) Messinger, Ber. XVIII, 2303. [8]) Willgerodt, Journal für pract. Chemie, N. F. 33, 150. [9]) Ernst, Ber. XX, 518. [10]) Ernst, Ber. XIX, 3274. [11]) Peter, Ber. XVII, 1345.

$$C_4H_3S - C(OH)\begin{cases} C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \end{cases}$$ [1].

Ein dem Thiophen in vielen Punkten sehr ähnlicher Körper, der sich von ersterem durch seinen Mehrgehalt einer CH_2-Gruppe unterscheidet, ist das Penthiophen $CH_2\begin{cases} CH=CH \\ CH=CH \end{cases}S$ [2].

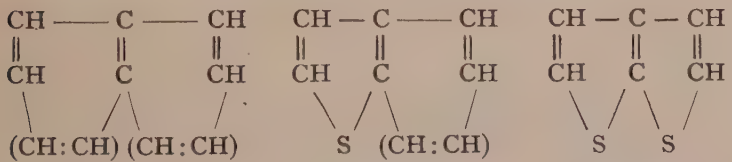
Es läfst sich aus der Glutarsäure $CH_2\begin{cases} CH_2-COOH \\ CH_2-COOH \end{cases}$ durch die Einwirkung von Schwefelphosphor gewinnen. Besser entsteht sein erstes Homologes aus der Methylglutarsäure

$$\begin{matrix} CH_3-CH & -COOH \\ CH_2-CH_2 & -COOH \end{matrix}$$ [3].

Das Penthiophen zeigt namentlich in den Farbenreactionen grofse Ähnlichkeit mit dem Thiophen, unterscheidet sich aber von demselben wesentlich durch seine schnelle und vollständige Zerstörbarkeit durch selbst ganz gelinde wirkende Oxydationsmittel. Seine Derivate sind bisher noch wenig bekannt.

2. Thionaphten und Thiophten.

Wie die Structur des Benzols zu der des Thiophens, verhält sich die des Naphtalins zu der des Thionaphtens und Thiophtens. Im Thionaphten ist eine, im Thiophten sind zwei Doppelgruppen — (CH : CH) — des Naphtalins durch Schwefel ersetzt:

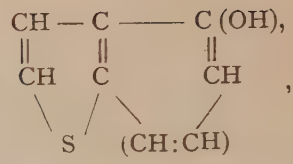


Naphtalin, Thionaphten, Thiophten.

Das Thionaphten selbst ist noch nicht aufgefunden, wohl

---

[1]) Levi, Ber. XX, 513. [2]) V. Meyer, Die Thiophengruppe 262,
[3]) Krekeler, Ber. XIX, 3266.

aber sein Monohydroxylderivat  , welches

aus Thiophenaldehyd und Bernsteinsäure erhalten wurde[1]), genau so wie sich aus Benzaldehyd und Bernsteinsäure erst Isophenylcrotonsäure[2]) und aus dieser unter Wasseraustritt α-Naphtol bildet[3]). Aufser dieser Analogie in der Bildung zeigt das Thionaphten, oder vielmehr sein Oxyderivat seine Verwandtschaft zum Naphtol in einigen Farbenreactionen, namentlich beim Erwärmen mit Chloroform oder Nitrosodimethylanilin[4]).

Das Thiophten wird aus der Citronensäure durch Schwefelphosphor gewonnen[5]) Die drei CO-Gruppen der Citronensäure

CH_2 — COOH
|
C (OH) — COOH werden hierbei genau ebenso durch Schwefel
|
CH_2 — COOH

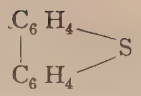
verbunden, wie die beiden der Bernsteinsäure bei der Bildung von Thiophen. Die Beziehung des Thiophtens zum Naphtalin zeigt sich in seiner Verbindung mit Pikrinsäure, die von der des Naphtalins fast nicht zu unterscheiden ist.

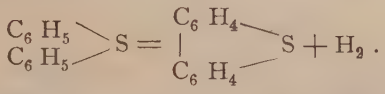
3. Diphenylensulfid und Diphenylendisulfid.

Eine weitere Ringbildung des Schwefels mit Kohlenstoffatomen liegt im Diphenylensulfid und im Diphenylendisulfid vor. Das Diphenylensulfid wurde zuerst von Stenhouse[6]) beim Leiten von Phenylsulfid durch glühende Röhren aufgefunden, seine Constitution indessen erst später durch Gräbe[7]) richtig er-

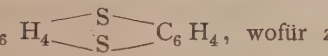
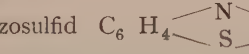
---

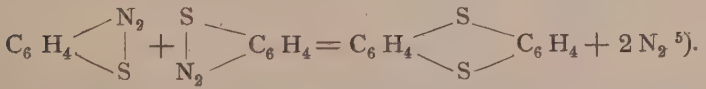
[1]) Biedermann, Ber. XIX, 1617. [2]) Fittig und Jayne, Ann. chem. pharm. 216, 97. [3]) Fittig und Erdmann, Ann. chem. pharm. 227, 242. [4]) V. Meyer, Die Thiophengruppe 253. [5]) Biedermann und Jacobson, Ber. XIX, 2444. [6]) Stenhouse, Ann. 156, 53. [7]) Gräbe, Ann. 174, 185.

kannt, nach dessen Forschungen ihm die Formel  zukommt und seine Bildung sich nach der Gleichung vollzieht:



Bei der Oxydation verwandelt sich dieser Körper in ein Sulfon $(C_6H_4)_2SO_2$, welches auch von Stenhouse gefunden, aber fälschlich als »Parasulfobenzin« bezeichnet worden war.

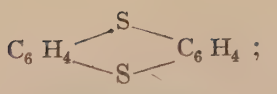
Ein ähnlicher Körper wurde bei der Destillation von benzolsulfosauren Salzen neben Phenylmercaptan[1]) und bei der Einwirkung von Schwefelphosphor auf Phenol gefunden[2]). Gräbe[3]) erkannte die Constitution desselben als Diphenylendisulfid:  , wofür z. B. die Oxydation desselben zu einem Sulfon sprach[4]). Eine klare Beleuchtung hat die Constitution des Diphenylendisulfid erst in neuester Zeit erfahren, als seine Entstehung durch vorsichtiges Erhitzen von später zu erwähnendem Phenylendiazosulfid  beobachet wurde, wobei es unter Stickstoffentwickelung entsteht:



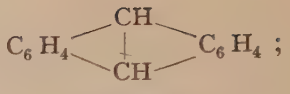
Die Bildung von Diphenylendisulfid findet aufserdem noch statt beim Einwirken von Chlorschwefel auf Benzol in Gegenwart von Zink[6]) oder Aluminiumchlorid[7]) oder von metallischem Schwefel auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid[8]). Die Formel des Diphenylendisulfids erinnert sehr an die des Acridins, Anthracens und Phenazins:

---

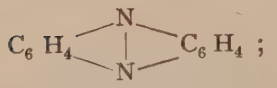
[1]) Stenhouse, Ann. 149, 252. [2]) Kekulé und Szuch, Zeitschr. f. Chemie 1867, 194. [3]) Gräbe, Ann. 179, 178. [4]) ibid. 179. 181. [5]) Jacobson und Ney, Ber. XXII, 910. [6]) Schmidt, Ber. XI, 1173. [7]) Friedel und Craffts, Ann. chim. phys. [6] 14, 433. [8]) ibid. 1, 530.



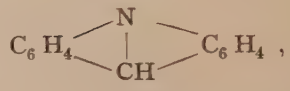
Diphenylendisulfid,



Anthracen,



Phenazin,

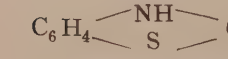


Acridin,

und an diese, zwei Phenylengruppen durch zwei- oder dreiwertige Atome oder Atomgruppen an einander gebunden enthaltende Körperreihe schliefst sich leicht eine Substanz an, in welcher diese Bindung durch ein Schwefelatom und eine Imidogruppe geschieht. Es ist das Thiodiphenylamin: Auch dieses sei in wenigen Worten erwähnt.

4. Thiodiphenylamin.

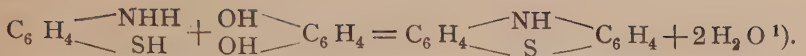
Das Thiodiphenylamin, in zweien seiner Derivate, dem Lauthschen Violett und dem Methylenblau schon früher vorhanden, wurde zuerst von Bernthsen als solches aufgefafst und synthetisiert. Die Synthese geschah durch Erhitzen von Diphenylamin mit Schwefel[1]). Als Constitutionsformel mufs

 angesehen werden, da eine SH-Gruppe

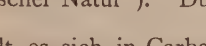
d. h. eine Mercaptanbildung nicht vorliegen kann wegen der Unmöglichkeit, ein Bisulfid oder Verbindungen mit Metallen zu erhalten, andererseits aber ein leicht ersetzbares Wasserstoffatom sich durch die leichte Einführung von Alkylen zu erkennen giebt[2]). Die Sulfidnatur wird durch die Bildung eines Sulfons, die beim Methylthiodiphenylamin beobachtet wurde[3]), wahrscheinlich gemacht, alle Zweifel aber an der Constitution des Körpers zerstreut seine Bildung aus o-Amidophenylmercaptan und Brenzcatechin nach der Gleichung:

---

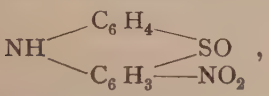
[1]) Bernthsen, Ber. XVI, 2897. [2]) ibid. 2900. [3]) ibid. 2901.

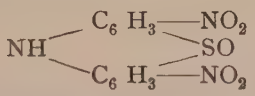


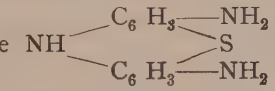
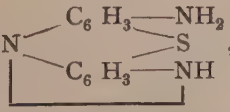
Andere Darsellungsweisen des Thiodiphenylamins gründen sich auf die Einwirkung von zweifach Chlorschwefel auf Diphenylamin[2]), von thioschwefelsaurem Natrium auf salzsaures oder von Antimonpentatulfid auf freies Diphenylamin[3]).

Das Thiodiphenylamin ist ein fester sublimierbarer Körper, dessen alkoholische Lösung mit Silbernitrat eine dunkelgrüne Färbung, mit Platinchlorid einen grünen Niederschlag hervorruft. Es ist nicht basischer Natur[4]). Durch Kochen mit metallischem Kupfer verwandelt es sich in Carbazol  [5]), was wiederum zur Sicherstellung seiner Constitution dienen kann. Durch Erhitzen des Thiodiphenylamins mit Zinkstaub wird Diphenylamin zurückgebildet[6]).

Bei der Nitrierung des Thiodiphenylamins entstehen unter gleichzeitiger teilweiser Oxydation, je nach der Concentration der angewandten Salpetersäure die Körper

 ,



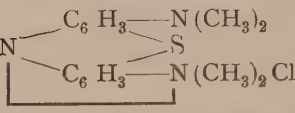
und ein dem letzteren isomeres Gebilde[7]). Wichtiger als diese sind indessen ihre Reductionsproducte, Amidokörper, welche bei gelinder Oxydation mit Eisenchlorid Farbstoffe bilden, d. h. die Leukobasen derselben sind. Der aus dem Mononitroderivat resultierende Farbstoff ist nicht von besonderer Wichtigkeit. Seine Leukobase kann auch durch Einwirkung von Schwefel auf p-Amidodiphenylamin dargestellt werden[8]). Dem ersten Dinitroderivat entspricht die Leukobase  und der Farbstoff  , das Lauth'sche Violett oder Thio-

---

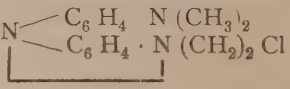
[1]) Bernthsen, Ber. XIX, 3255. [2]) Holtzmann, Ber. XXI, 2064. [3]) Bernthsen, Ann. 230, 87. [4]) ibid. 230, 82—83. [5]) Goske, Ber. XX, 232. [6]) Fränkel, Ber. XVII, 1843. [7]) Bernthsen, Ber. XVII, 611. [8]) Bernthsen und Fränkel, Ber. XVII, 2857.

nin, nach Bernthsen's Bezeichnung[1]), welches schon früher aus p Phenylendiamin durch Schwefelwasserstoff und nachherige Oxydation durch Eisenchlorid gewonnen worden war, weswegen man die Parastellung der Stickstoffatome in den beiden Benzolkernen als feststehend annehmen kann[2]). Das aus dem zweiten Dinitroderivat in analoger Weise dargestellte β-Violett scheint nur durch die Stellung der Amidogruppen vom Lauthschen Violett unterschieden zu sein[3]). Das Letztere kann auch aus p-Nitranilin durch Einwirkung von Schwefel gewonnen werden[4]).

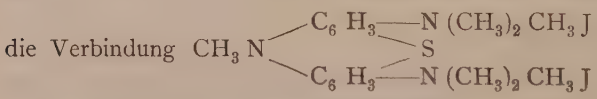
Ein dem Thionin sehr verwandter Farbstoff ist das Methylenblau, das salzsaure Salz einer Ammoniumbase, dem die Formel



zukommt[5]). Es kann dargestellt werden indem man Dimethyl-p-phenylendiamin $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid behandelt[6]) oder aus dem zuerst von Grün erhaltenen Körper

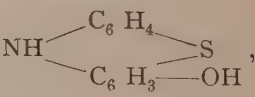


durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff[7]). Die Darstellung von Methylenblau aus Lauth's Violett ist noch nicht gelungen[8]), doch geben beide Körper bei der Behandlung mit JCH_3 schliefslich die Verbindung



, worin sich die Ähnlichkeit ihrer Constution zeigt[9]).

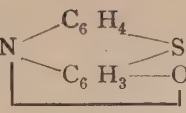
Ähnlich wie die Amidogruppe ist auch die Hydroxylgruppe bei dem Eintritt in das Thiodiphenylamin Veranlassung zur Bildung von Leukobasen und Farbstoffen. So entsteht aus p-Oxydiphenylamin und Schwefel der Körper

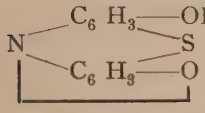


,

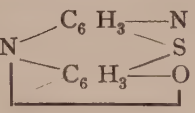
---

[1]) Bernthsen, Ber. XVII, 615. [2]) ibid. 620. [3]) Bernthsen, Ann. 230, 135. [4]) ibid. 230, 128. [5]) Bernthsen, Ber. XVII, 618. [6]) Bernthsen, Ann. 230, 137. [7]) ibid. 230, 157. [8]) ibid. 230, 156. [9]) Bernthsen, Ber. XVII, 618.

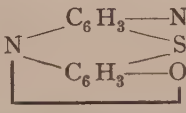
der sich leicht in den Farbstoff  umwandelt[1]),

und aus Thiodiphenylamin und conc. Schwefelsäure der Körper  , das Thionol, nach der Gleichung:

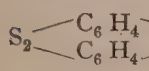
$$C_{12}H_9NS + 3H_2SO_4 = C_{12}H_7NSO_2 + 3SO_2 + 4H_2O\ ^{2}).$$

Die Leukoverbindung des Thionols bildet sich auch bei längerer Einwirkung von Alkali auf Methylenblau[3]). Bei gemäfsigter Einwirkung entsteht der sowohl die Dimethylamidogruppe als ein Sauerstoffatom enthaltende Körper  [4]).

Eine sehr ähnliche Substanz, das Thionolin, entsteht bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid auf p-Amidophenol:

$$\begin{matrix}OH\cdot C_6H_4\cdot NH_2\\ NH_2\cdot C_6H_4\cdot OH\end{matrix} + H_2S + 3O = \text{  } + 4H_2O\ ^{5})$$

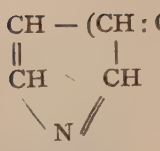
oder durch gemäfsigte Einwirkung von Alkali auf Thionin.

Ein dem Thiodiphenylamin verwandter Körper, welcher bei der Einwirkung von Schwefelchlorür auf salzsaures Diphenylamin erhalten wird, ist das Dithiodiphenylamin von der Formel  [6]). Dasselbe ist noch wenig untersucht.

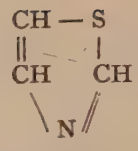
Der einfachste stickstoffhaltige Ringkörper ist das Pyridin. Auch ihm entsprechen Schwefelkörper, die Thiazole:

---

[1]) Bernthsen, Ber. XVII, 2860. [2]) Bernthsen, Ann. 230, 198. [3]) ibid. 230, 196. [4]) ibid. 230, 169. [5]) ibid. 230, 201. [6]) Holtzmann, Ber. XXI, 2063.



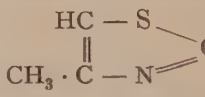
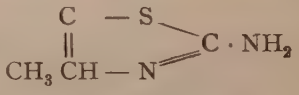
Pyridin



Thiazol.

Die Analogie in Formel und Verhalten ist eine beinahe ebenso ausgeprägte, wie zwischen Thiophen und Benzol.

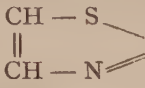
5. Die Thiazole.

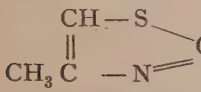
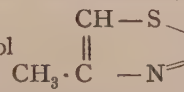
Tscherniac und Norton hatten zuerst durch die Einwirkung von Chloraceton auf Rhodanammonium ein »Rhodanaceton«, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 SCN$ dargestellt[1]). Hantzsch und Weber beschäftigten sich eingehender mit dieser Substanz und stellten für dieselbe vielmehr die Formel  , die des Oxymethylthiazols, auf, da der Körper keinerlei Ketonreactionen zeigte, die Hydroxylgruppe aber sich durch Phosphorpentachlorid nachweisen, d. h. durch Chlor ersetzen liefs. Ebenso wurde das von Tscherniae und Norton dargestellte »Rhodanpropimid« vielmehr als Amidomethylthiazol  erkannt[2]). Der hierbei gefundene Atomring wurde dann genauer erforscht und eine grofse Reihe von Derivaten desselben erhalten. Für die Bezeichnung der Stellungen im Ringe wählten die genannten Forscher meso- (ms oder μ) für die Stellung zwischen Schwefel und Stickstoff α für die andere dem Stickstoff benachbarte und β für die zwischen α und dem Schwefelatom befindliche Stellung[3]).

Das freie Thiazol selbst kann dargestellt werden, indem man seine Amidoverbindung, das ms-Amidothiazol in die aller-

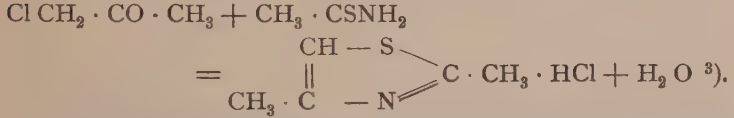
---

[1]) Tscherniac und Norton, Ber. XVI, 345. [2]) Hantzsch und Weber, Ber. XX, 3118. [3]) Hantzsch und Weber, Ann. 249, 2.

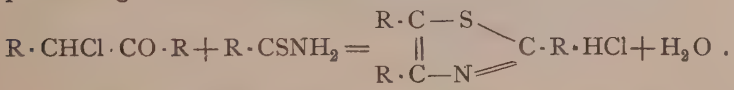
dings nicht isolierbare Diazoverbindung überführt und in dieser durch Kochen mit absolutem Alkohol die Diazogruppe durch Wasserstoff ersetzt. Man erhält so den freien Körper  [1]).

In demselben lassen sich natürlich die Wasserstoffatome durch mancherlei Atomgruppen ersetzen. Betrachten wir zunächst diejenigen Verbindungen, in denen an ihre Stelle Alkoholradikale getreten sind, die Homologen, so ist bei den bis jetzt beobachteten monalkylierten Derivaten zu bemerken, dafs fast immer die Substitution in der α-Stellung stattgefunden hat. Dieselben werden durch Destillation der Oxykörper mit Zinkstaub erhalten[2]). Dabei liefert z. B. ms-oxy-α Methylthiazol  , das α-Methylthiazol  .

Die Bildung der dialkylierten Thiazole besteht in der Condensation der Thioamide mit α-halogenisierten Ketonen, z. B.



Es bilden sich hierbei salzsaure Salze, da das Thiazol und seine Homologen schwach basischer Natur sind. Durch Anwendung geeigneter Ketone können natürlich auch Trisubstitutionsprodukte gewonnen werden:



Besonders genau bekannt sind diejenigen Derivate des Thiazols, welche in der ms-Stellung eine Amidogruppe enthalten, die Thiazylamine. Das einfache Thiazylamin wird durch die Einwirkung von Dichloräther auf Sulfoharnstoff unter Austritt von Alkohol und Salzsäure gewonnen:[4])

---

[1]) Hantzsch und Popp, Ber. XXI, 2582. [2]) Hantzsch und Arapides, Ber. XXI, 941. [3]) Hantzsch und Weber, Ber. XXI, 942. [4]) Hantzsch und Traumann, Ber. XXI, 938.

$$C_2H_4Cl \cdot O \cdot C_2H_4Cl + CS(NH_2)_2 = \begin{matrix} CH-S \\ \| \quad \diagdown \\ CH-N \end{matrix} C \cdot NH_2 + C_2H_6O + 2\,HCl\,.$$

Eine allgemeine Bildungsweise der Thiazylamine besteht in der Condensation von Sulfoharnstoff mit α-monohalogenisierten Ketonen oder Aldehyden unter Austritt von 1 Molekül Wasser und 1 Molekül Salzsäure. Das nicht halogenisierte Alkyl des Ketons tritt dabei immer in die α-Stellung des Thiazolringes[1]):

$$R \cdot CHCl \cdot CO \cdot R + CS(NH_2)_2 = \begin{matrix} R-C-S \\ \| \quad \diagdown \\ R-C-N \end{matrix} C \cdot NH_2\,,\ HCl + H_2O\,.$$

Chloraceton giebt entsprechend α-Methyl-ms-Amidothiazol

$$\begin{matrix} CH-S \\ | \quad \diagdown \\ CH_3 \cdot C \quad -N \end{matrix} C \cdot NH_2\,,$$

den früher erwähnten, zuerst als Rhodanpropimid bezeichneten Körper; Bromacetophenon und Schwefelharnstoff liefert α-Phenyl-ms-Amidothiazol[2]).

Es wurde schon oben gesagt, dafs die Amidoderivate des Thiazols diazotiert werden können. Die Diazokörper sind zwar nicht isolierbar, zeigen sich aber deutlich in ihren, Farbstoffe bildenden, leicht entstehenden Verbindungen mit Phenolen, aromatischen Aminen, Naphtolen und β-Naphtoldisulfosäure. Als Beispiele seien erwähnt: Thiazol-azo-resorcin,

$$\begin{matrix} CH-S \\ \| \quad \diagdown \\ CH-N \end{matrix} C \cdot N_2C_6H_3(OH)_2$$

und Thiazol-azo-dimethylanilin

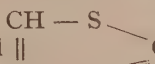
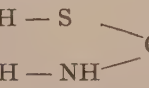
$$\begin{matrix} HC-S \\ \| \quad \diagdown \\ HC-N \end{matrix} C \cdot N_2 \cdot C_6 \cdot H_4N(CH_3)_2\ ^3).$$

Eine bemerkenswerthe Eigenschaft der ms-Amidothiazole wurde aufgefunden, wenn man versuchte, die Wasserstoffatome

---

[1]) Traumann, Ann. 249, 31. [2]) ibid. 249, 36. [3]) ibid. 249. 40.

der Amidogruppe, nicht des Thiazolringes, zu ersetzen. Die Entstehung von in dieser Weise monalkylierten Derivaten aus monalkylierten Harnstoffen bietet für die theoretische Erklärung keinerlei Schwierigkeiten. Wendet man symmetrisch dialkylierte Harnstoffe an, so mufste dasjenige Radikal, welches in der im entstehenden Körper als solche verbleibenden Amidogruppe gebunden war, in dieser Stellung verbleiben, das andere substituierende Alkyl indessen haftete im Harnstoff an demjenigen Stickstoffatom, welches nunmehr in den Thiazolkern eintritt, und müfste in irgend welcher Form abgespalten werden, da, wenn die bisher angeführte Formel für die Thiazylamine alleinige Gültigkeit hat, der Stickstoff des Kerns aufserhalb desselben eine Affinität nicht mehr aufzuweisen hat. Es tritt in Wirklichkeit aber auch dieses Alkyl in das Thiazol mit ein. Die alleinige Erklärung dafür liegt in der Annahme einer Tautomerie der Amidothiazole. Während sich dieselben nämlich gegen die salpetrige Säure wie Amine

von der Formel  verhalten, zeigen sie Alkoholradikalen gegenüber vielmehr die Form  .

Der Nachweis hierfür ist dadurch gebracht, dafs es gelungen ist, den beiden tautomeren Formeln entsprechenden Monalkylderivate darzustellen[1]). Liefs man nämlich Monalkylharnstoffe auf α-Chlorketone einwirken, so entstanden echte ms-Monalkylthiazylamine

, durch die Erwirkung von Jodalkylen auf Thiazylamin indessen resultieren sogenannte Imidoalkylthiazoline[2]). Als Beweis für die Constitution der beiden Isomeren dient der Umstand, dafs bei der Schaltung durch Salzsäure im Einschlufsrohr bei hohem Temperaturen sich aus dem nach dem ersten Schema constituierten Methylderivat Methylamin, aus dem Imido-

[1]) Traumann, Ann. 249, 42. [2]) ibid. 249, 43.

methylthiazolin, $\begin{matrix} CH - S \\ \| \\ CH - N(CH_3) \end{matrix}\!\!>\!C \cdot NH$, indessen nur Ammoniak abtrennen liefs, dafs also das Radikal im ersten Falle wahrscheinlich in der Amidogruppe, im zweiten am Kern gehaftet hat[1]). Bei der Bildung von Dialkylderivaten aus symmetrischen Dialkylharnstoffen ist nunmehr der Eintritt beider Alkyle in den neuen Körper erklärlich; derselbe hat nämlich die Form $\begin{matrix} CH - S \\ \| \\ CH - NR \end{matrix}\!\!>\!C \cdot NR$. Eine gleiche Formel mufs nach dem Gesagten den aus Jodalkylen und monalkylamido-Thiazolen dargestellten Dialkylderivaten gegeben werden[2]). Körper von der Form $\begin{matrix} CH - S \\ \| \\ CH - N \end{matrix}\!\!>\!C \cdot NR_2$ sind noch nicht dargestellt.

Es sei nunmehr ein Blick auf die ms-Hydroxylderivate des Thiazols geworfen. Dafs das von Tscherniac und Norton aus Rhodanammonium oder Rhodanbarium und Chloraceton gewonnene »Rhodanaceton« ein solches Hydroxylderivat ist, wurde bereits bemerkt. Die bei der gegenseitigen Einwirkung von Rhodanmetallen und α-Halogenketonen stattfindende Reaction ist von Arapides genau untersucht worden. Der Proceſs, der beim Bromacetophenon zuerst beobachtet wurde, verläuft so, dafs sich allerdings zuerst der Körper $C_6H_5 \cdot CO\ CH_2 \cdot SCN$ bildet. Denselben gelingt es aber nur sehr schwierig zu isolieren. Seine Ketonnatur ist im Gegensatz zu dem falschen Rhodanaceton durch die Oximbildung mit Hydroxylamin leicht nachweisbar. Wird dieser Körper mit Salzsäure gekocht, so nimmt er die Elemente des Wassers auf und bildet Carbaminthioacetophenon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot SCO \cdot NH_2$[3]), welches, da es schwach basisch ist, als salzsaures Salz zu gewinnen gelingt. Der Körper selbst ist nicht beständig, da er sich sofort in das Rhodanacetophenon zurückverwandelt. Durch weitere Einwirkung von conc. Salz-

[1]) Traumann, Ann. 249, 45. [2]) ibid. 249, 49.
[3]) Arapides, Ann. 249, 12.

säure wird wiederum Wasser abgeschieden und es bildet sich α-Phenyl-ms-oxythiazol. Der Procefs zeigt also die Phasen:

I. $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2Cl + (NH_4)SCN$
$= C_6H_5CO \cdot CH_2SCN + NH_4Cl$.

II. $$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot CO \quad N \\ \quad | \qquad\qquad \diagdown\!\!\!\diagdown \\ \quad CH_2 - S \quad\quad C + H_2O = \end{array} \quad \begin{array}{l} C_6H_5 \cdot CO \quad NH_2 \\ \quad | \qquad\qquad \diagdown \\ \quad CH_2 - S \quad\quad CO \end{array}.$$

III. $$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot CO \quad NH_2 \\ \quad | \qquad\qquad \diagdown \\ \quad CH_2 - S \quad\quad CO - H_2O = \end{array} \quad \begin{array}{l} C_6H_5 \cdot C \quad - N \\ \quad \| \qquad\qquad \diagdown\!\!\!\diagdown \\ \quad CH - S \quad\quad C \cdot OH \end{array}$$ [1]).

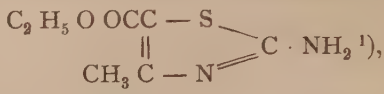
Diese Erklärung ist wichtig, denn wir gewinnen dadurch einen Einblick in die Bildung der Thiazolderivate überhaupt. So ist es wahrscheinlich, dafs Thioharnstoff auf Chloraceton auch in der Weise wirkt, dafs sich zuerst $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot SCN$ und NH_3 bildet, aus diesen beiden der Körper $$\begin{array}{l} CH_3 \cdot CO \quad NH \\ \quad | \qquad\qquad \diagdown\!\!\!\diagdown \\ \quad CH_2 - S \quad\quad C \cdot NH_2 \end{array}$$ und daraus unter Wasserabschaltung: $$\begin{array}{l} CH_3 \; C \quad - N \\ \quad \| \qquad\qquad \diagdown\!\!\!\diagdown \\ \quad CH - S \quad\quad C \cdot NH_2 \end{array}$$ [2]), doch fehlt hier noch der experimentelle Beweis.

Endlich mögen noch einige Carboxylderivate des Thiazols kurze Erwähnung finden. Wie die Sulfocyanate sich mit α-Halogenketonen condensieren, thun sie es auch mit Monochloracetessigester. Es bildet sich auf diese Weise z. B. ms-Oxy-α-methyl-β-carbonsäureester: $$\begin{array}{l} C_2H_5O\,OCC - S \\ \qquad\qquad \| \qquad\qquad \diagdown \\ \qquad CH_3C - N \quad\quad C \cdot OH \end{array}$$ [3]), aus welchem durch Verseifen das Kalisalz gewonnen werden kann. Nach Bildung des Silbersalzes und Zerlegung desselben mit Schwefelwasserstoff gelangt man zu der freien Säure $$\begin{array}{l} OH \cdot OCC - S \\ \qquad\qquad \| \qquad\qquad \diagdown \\ \qquad CH_3C - N \quad\quad C \cdot OH \end{array}$$ [4]).

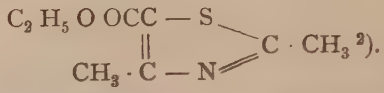
---

[1]) Hantzsch und Weber, Ber. XX, 3118. [2]) Traumann, Ann. 249, 31. [3]) Zürcher, Ann. 250, 282. [4]) ibid. 250, 287.

Mit Schwefelharnstoff und Thiacetamid vereinigt sich α-Chloracetessigester ebenfalls und bildet im ersteren Falle



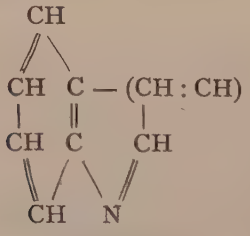
im letzteren



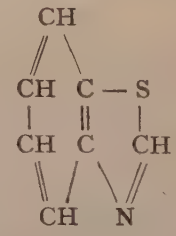
Die Ähnlichkeit der Glieder der Thiazolgruppe mit dem Pyridin und seinen Abkömmlingen ist eine sehr grofse, während die Beziehungen zum Thiophen, von dem sie nur durch den Eintritt eines N-Atoms statt einer CH-Gruppe unterschieden sind, nur wenig hervortreten[3]). Das Thiazol und seine Homologen sind gleich den Pyridinen farblose, flüchtige, bewegliche Flüssigkeiten von ähnlichem Geruch und fast gleichen Löslichkeitsverhältnissen wie diese. Gleich den Pyridinen sind sie sehr beständig gegen Salpetersäure. Sie reagieren neutral, ihre Salze dagegen, wie bei den Pyridinen, sauer.

6. Die Derivate des o-Amidophenylmercaptans.

Dieselbe Stelle, die unter den schwefelfreien Körpern das Chinolin einnimmt, behaupten unter den schwefelhaltigen Ringkörpern die Abkömmlinge des o-Amidophenylmercaptans. Sie sind Condensationen des Benzolringes mit dem Thiazolringe, wie das Chinolin eine Condensation des Benzolringes mit dem Pyridinring ist:



Chinolin



Methenylamidophenylmercaptan.

[1]) Zürcher, Ann. 250, 289. [2]) Hantzsch, Ann. 250, 269.
[3]) ibid. 250, 258.

Dafs chemische Beziehungen zwischen Chinolin und Amidophenylmercaptanderivaten stattfinden, zeigt aufser dem Chinolingeruch des letzteren und ihrer Eigenschaft als einsäurige tertiäre Monamine Pikrate und Chromate zu bilden, die denen des Chinolins und seiner Derivate aufserordentlich ähnlich sind, namentlich ihre Fähigkeit, mit Jodamyl unter dem Einflusse von Ammoniak Farbstoffe, ähnlich den Cyaninen des Chinolins, zu bilden, was besonders schön bei einem Gemenge von Methenyl- und Aethenylamidophenylmercaptan hervortritt [1]).

Die vorliegende Körperklasse beobachtete zuerst A. W. v. Hofmann bei der Einwirkung von Schwefel auf Phenylbenzamid. Aus dem beim Erhitzen eines Gemenges beider Körper und nachherigem Abkühlen entstehenden Krystallkuchen liefs sich durch heifse conc. Salzsäure eine Substanz ausziehen, welche aus dieser Lösung durch viel Wasser in verfilzten Krystallen wiederum ausgeschieden wurde [2]). Für dieselben zeigte die Analyse die Zusammensetzung $C_{13}H_9NS$. Der Verlauf des Processes war: $C_{13}H_{11}NO + S = C_{13}H_9NS + H_2O$ und der neue Körper hatte die Constitution: $C_6H_4\begin{cases}N\\S\end{cases}C \cdot C_6H_5$, worüber seine Zerlegung beim Schmelzen mit Aetzkali Aufschlufs gab, wobei sich Benzoësaure und Amidophenylmercaptan $C_6H_4\begin{cases}NH_2\\SH\end{cases}$ bildeten:

$$C_6H_4\begin{cases}N\\S\end{cases}C \cdot C_6H_5 + 2\,H_2O = C_6H_4\begin{cases}NH_2\\SH\end{cases} + C_6H_5 \cdot COOH$$ [3]).

Dieses Amidophenylmercaptan hat dann dazu gedient eine grofse Reihe von Körpern darzustellen, die sämmtlich den Atomring

$$C_6H_4\begin{cases}N\\S\end{cases}C -$$

aufweisen.

Wie der Körper

$$C_6H_4\begin{cases}N\\S\end{cases}C \cdot C_6H_5$$

---

1) Hofmann, Ber. XX, 2264. 2) ibid. XII, 2360.
3) ibid. XII, 2363.

in Amidophenylmercaptan zerlegt werden konnte, wobei Benzoësäuren sich bildete, so ist es auch möglich, dieses Benzenylamidophenylmercaptan aus seinen beiden Bestandteilen zu synthetisieren. Es entsteht nämlich durch die Einwirkung von Benzoylchorid auf Amidophenylmercaptan, wahrscheinlich in den Reactionsphasen:

I. $C_6H_4\begin{cases}NH_2\\SH\end{cases} + Cl\,CO\cdot C_6H_5$

$$= C_6H_4\begin{cases}NH\cdot CO\cdot C_6H_5\\SH\end{cases} + HCl\,.$$

II. $C_6H_4\begin{cases}NH\cdot CO\cdot C_6H_5\\SH\end{cases} - H_2O = C_6H_4\begin{cases}N\\S\end{cases}C\cdot C_6H_5$ [1]).

In analogem Processe bildet Essigsäureanhydrid oder -Chlorid die Aethenylverbindung $C_6H_4\begin{cases}N\\S\end{cases}C\cdot CH_3$, ebenso die Chloride und Anhydride der Propionsäure und Valeriansäure ihnen entsprechende Producte [2]). Auch zweibasische Säuren geben dieselbe Reaction. So bildet Oxalsäure mit Amidophenylmercaptan in Gegenwart von Phosphortrichlorid

$$C_6H_4\begin{cases}N\\S\end{cases}C\cdot C\begin{cases}N\\S\end{cases}C_6H_4$$ [3]).

Bernsteinsäure, welche als Amid angewendet werden muſs und sich unter Austritt von Ammoniak condensiert, giebt

$$C_6H_4\begin{cases}N\\S\end{cases}C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C\begin{cases}N\\S\end{cases}C_6H_4\,,$$

Phtalsäure

$$C_6H_4\begin{cases}N\\S\end{cases}C\cdot C_6H_4\cdot C\begin{cases}N\\S\end{cases}C_6H_4$$

und andere mehr [4]). Sehr gut geeignet zur Ausführung dieses Prozesses sind oft die Nitrile und Aldehyde der entsprechenden Säuren, so reagiert Acetaldehyd nach der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}NH_2\\SH\end{cases} + 2\,\begin{vmatrix}CH_3\\CHO\end{vmatrix}$$

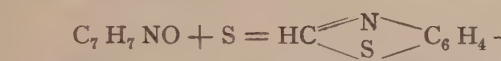
$$= C_6H_4\begin{cases}N\\S\end{cases}C\cdot CH_3 + CH_3\cdot CH_2OH + H_2O\,.$$

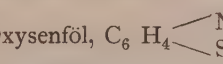
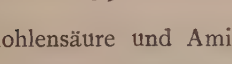
---

[1]) Hofmann, Ber. XII, 2365. [2]) ibid. XIII, 21.
[3]) ibid. XIII, 1228. [4]) ibid. XIII, 1231 sqq.

Cyangas und Amidophenylmercaptan liefert die Oxalylverbindung

Es wurde bereits einer anderen Entstehungsweise der vorliegenden Körper gedacht, nach welcher z. B. Phenylbenzamid sich mit Schwefel in Benzenylamidophenylmercaptan verwandelt. Diese Reaction ist eine ganz allgemeine. Nach ihr wurde das Aethenyl-, Propenyl- und Quintenylderivat dargestellt, doch bildet sich statt der letzteren beiden oft in gröfserer Menge die Oxalylverbindung [2]). Auf diesem Wege ist es auch gelungen den einfachsten Abkömmling der Amidophenylmercaptons, das Methenylamidophenylmercaptan zu erhalten, und zwar aus Formanilid und Schwefel:



Diese Base ist identisch mit einem bereits früher aus dem Chlorphenylsenföl dargestellten [3]) in seiner Constitution erst jetzt verständlichen Körper. Fafst man denselben als eine Condensation von Amidophenylmercaptan und Ameisensäure auf, so findet nun auch das Chlorsenföl selbst, gewonnnen aus Phenylsenföl und Phosphorpentachlorid [4]), seine Erklärung als Condensation zwischen Amidophenylmercaptan und Chlorkohlensäure, , wie Oxysenföl,  , der Kohlensäure und Amidosenföl,  , der Carbaminsäure entsprechen würden, wenn auch bei diesen zuletzt angeführten Körpern die directe Darstellung aus Amidophenylmercaptan und dem Chloride oder Anhydrid der entsprechenden Säure noch nicht gelungen ist [5]).

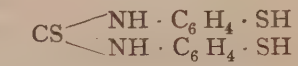
Einige Glieder der beschriebenen Gruppe können auch gewonnen werden, indem man die Thioanilide der entsprechenden Säuren in alkalischer Lösung mit Kaliumferricyanid behandelt.

---

[1]) Hofmann, Ber. XIII, 1228. [2]) ibid. XIII, 1225.
[3]) ibid. XIII, 16. [4]) ibid. XIII, 9. [5]) ibid. XIII, 20.

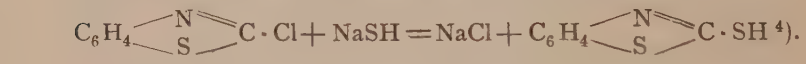
Thioacetanilid giebt so behandelt Aethenylamidophenylmercaptan, Thiobenzanilid das entsprechende Benzenylamidophenylmercaptan[1]). Auch Derivate des Amidotolyl- und xylyl-mercaptans hat man nach dieser Methode erhalten[2]).

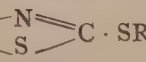
Sehr interessant ist das gleichfalls ringförmige Product der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Amidophenylmercaptan. Es bildet sich dabei nämlich statt des zu erwartenden Thioharnstoffes



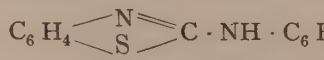
vielmehr der Körper

der auch durch Einwirkung von Natriumhydrosulfid auf Chlorphenylsenföl dargestellt werden kann.



Durch Schmelzen mit Kali spaltete auch dieser Körper Amidophenylmercaptan ab, aufserdem entwickelte sich Kohlensäure und Schwefelwasserstoff. Ausgezeichnet ist der Körper dadurch, dafs er sehr leicht ein Bisulfid und Äther bildet, das Bisulfid von der Form , die Äther  [5]).

Durch die Einwirkung von Amidophenylmercaptan auf Phenylsenföl entsteht gleichfalls ein ringförmiges Gebilde:

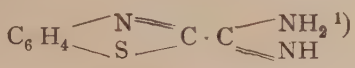


Auch beim Amidonaphtylmercaptan wurde eine grofse Anzahl der im Vorhergehenden erwähnten Condensationsproducte erhalten[7]).

---

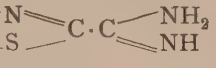
[1]) Jacobson, Ber. XIX, 1072. [2]) ibid. XXII, 907.
[3]) Hofmann, Ber. XX, 1788. [4]) ibid. XX, 1790.
[5]) ibid. XX, 1791. [6]) ibid. XX, 1796. [7]) ibid. XX, 1798.

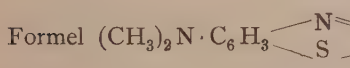
Es ist erwähnt worden, dafs Cyan und Amidophenylmercaptan das Oxalylderivat des letzteren geben. Ist aber das Cyan im Überschufs, so tritt ein anderer Körper auf, der mit den Amidinen Ähnlichkeit zeigt. Er hat die Constitution

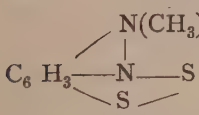


und kann einfach und doppelt substituiert werden zu Körpern

und .

Kalilauge entwickelt aus dem Körper  neben Ammoniak die Säure [2], welche sich, wie zu erwarten war, auch durch Oxydation des Aethenylamidophenylmercaptans gewinnen läfst.

Ein gleichfalls in diese Klasse gehörender Körper wurde durch die Einwirkung von Acetylchlorid auf das complicierte Mercaptan $(CH_3)_2N\,C_6H_3\langle^{NH_2}_{SH}$ erhalten und entspricht der Formel  . Das zugehörige Mercaptan wurde von Bernthsen gefunden, als er bei der Darstellung von Methylenblau als Nebenproduct gebildete Methylenrot



mit Zink und Salzsäure behandelte[3].

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf o-Amidophenylmercaptane entstehen gleichfalls ringförmige Körper, die 2 Kohlenstoff-, 2 Stickstoff- und 1 Schwefelatom unter einander verbunden, enthalten, die Diazosulfide. Das einfachste das Phe-

---

[1]) Hofmann, Ber. XX, 2251. [2]) ibid. XX, 2257.
[3]) Bernthsen, Ann. 251, 29.

nylendiazosulfid hat die Formel $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup N \diagdown \\ \diagdown S \diagup \end{matrix} N$ [1]). Die Gruppe N-N ist hier viel beständiger als sonst in Azoverbindungen. Bei gelindem Erhitzen kann sie jedoch eliminiert werden und es bildet sich durch Zusammenschlufs zweier Moleküle Diphenylendisulfid, wie bei der Besprechung desselben bereits erwähnt worden ist [2]).

Konnte im Benzol eine Doppelmethingruppe — (CH : CH) — durch Schwefel ersetzt werden und ebenso in einem Benzol in welchem ein Stickstoffatom statt einer CH-Gruppe auftritt, dem Pyridin; so liegt die Frage nahe, ob den Benzolringen, in welchen zwei einzelne CH-Gruppen durch je ein Stickstoffatom ersetzt sind, nicht auch ähnliche Schwefelkörper entsprechen können, wie es sich soeben in den Diazosulfiden für einen zwei N-Atome statt CH-Gruppen enthaltenden Naphtanlinring als Thatsache gezeigt hat. Greifen wir von den drei möglichen Isomeren eines 2 Stickstoffatom statt CH enthaltenden Benzols, den bis jetzt nur in wenigen Derivaten beobachteten Pyrimidinring

$$\begin{matrix} N - (CH{:}CH) \\ \| \qquad\quad | \\ -C-N=C- \end{matrix}$$

heraus, so würde der entsprechende schwefelhaltige Ring die Form $-C \begin{matrix} \diagup N - S \diagdown \\ \diagdown N = \diagup \end{matrix} C-$ haben und in der That scheint es, als ob einige in neuester Zeit aufgefundene Körper Derivate dieses Ringes seien. Der eine ist das von H. Koch durch Einwirkung von Phenylsenföl auf Benzenylamidoxim erhaltene Benzenylazosulfimcarboanilid $C_6H_5 \cdot C \begin{matrix} \diagup NS \diagdown \\ \diagdown N \diagup \end{matrix} CNH\,C_6H_5$ und seine Derivate [3]), der andere der bereits von Schubart aufgefundene, aber nicht weiter untersuchte Körper

---

[1]) Jacobson, Ber. XXI, 3104.
[2]) Jacobson und Ney, Ber. XXII, 910.
[3]) H. Koch, Ber. XXIV, 394.

und sein erstes Homologes[1]). Ob wirklich innere Beziehungen zum Pyrimidin vorhanden sind, wie wir sie bei den vorher behandelten Körpern beobachtet haben, läfst sich natürlich vorläufig durchaus nicht feststellen, da die wenigen bekannten Derivate beider Ringe sich nicht entsprechen, auch ihre Anzahl zu gering ist, als dafs sich über den Gesammtcharakter beider Körpergruppen ein Urteil bilden liefse.

Hierauf lasse ich eine Beschreibung der Einwirkung von Schwefslkohlenstoff auf zwei Amidoxime, wobei die Körper

auftreten werden, folgen.

---

[1]) Schubart, Ber. XXII, 2441.

II. Experimenteller Teil.

Benzenyldithiocarbamidosulfimsaures Benzenylamidosulfim.

$$C_6H_5 \cdot C\begin{matrix}=NSH\\ -NH \cdot CS \cdot SH\end{matrix}, \quad \begin{matrix}NSH=\\ NH_2-\end{matrix}C \cdot C_6H_5 .$$

Wenn man Benzenylamidoxim mit einem grofsen Überschufs von Schwefelkohlenstoff übergiefst und soviel verdünnten Alkohol hinzufügt, dafs alles Amidoxim in Lösung geht, Schwefelkohlenstoff dagegen zum gröfsten Teil ungelöst bleibt, dieses Gemenge 5—6 Stunden am Rückflufskühler zum sehr gelinden Sieden erhitzt und alsdann das Reactionsgemisch längere Zeit sich selbst überläfst, so scheidet sich am 2.—5. Tage ein schwefelhaltiges Umwandlungsproduct des Benzenylamidoxims in dicken schwefelgelben Krystallschuppen an der Trennungsfläche zwischen dem ungelösten Schwefelkohlenstoff und der alkoholischen Lösung und an den Wänden des Gefäfses aus, welches sauerstofffrei ist. Allem Anscheine nach ist der im Amidoxim enthaltene Sauerstoff durch Schwefel ersetzt worden. Wenn die Reaction so verläuft, mufs sich gleichzeitig Kohlenoxysulfid bilden nach der Gleichung:

$$C_6H_5\begin{matrix}=NOH\\ -NH_2\end{matrix} + CS_2 = C_6H_5 \quad C\begin{matrix}=NSH\\ -NH_2\end{matrix} + COS .$$

Da das Kohlenoxysulfid in Gegenwart von Wasser ungemein unbeständig ist, Wasser aber sowohl im Alkohol vorhanden ist, als auch in einem später zu beschreibenden, zu gleicher Zeit stattfindenden Procefs immer neu gebildet wird, so ist es nicht zu

verwundern, dafs statt des ganannten Gases seine Zersetzungsproducte, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, diese aber in reichlicher, leicht nachweisbarer Menge auftreten. Der durch Schwefelung des Amidoxims gebildete Körper $C_6H_5 \cdot C \begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagup NSH \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}$ trifft im Entstehen nach den eingehaltenen Bedingungen mit Schwefelkohlenstoff im Überschufs zusammen. Da er die Gruppe NH_2 enthält, alle primären Amine aber leicht mit Schwefelkohlenstoff reagieren, so war es wahrscheinlich, dafs entweder der Harnstoff

$$CS \begin{matrix} \diagup NH \cdot C \begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagup NSH \\ \text{—} C_6H_5 \end{matrix} \\ \diagdown NH \cdot C \begin{matrix} \text{—} C_6H_5 \\ \diagdown\!\!\!\diagdown NSH \end{matrix} \end{matrix},$$

wie es bei aromatischen Aminen zu geschehen pflegt, oder das substituirte dithiocarbaminsaure Ammoniak:

$$C_6H_5 \begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagup NSH \\ \diagdown NH \cdot CS \cdot SH \end{matrix}, \quad \begin{matrix} NSH \diagdown\!\!\!\diagdown \\ NH_2 \diagup \end{matrix} C \cdot C_6H_5,$$

wie es in der alifatischen Reihe die Regel ist, auftreten würde. In der That entsteht der zuletzt angeführte Körper, was wohl damit erklärt werden kann, dafs die reagierende Amidogruppe nicht an den Benzolkern selbst, sondern an ein Kohlenstoffatom der Seitenkette gebunden ist. Die Reaction erfolgt also nach der Gleichung:

$$2\,C_6H_5 \cdot C \begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagup NOH \\ \diagdown NH_2 \end{matrix} + 3\,CS_2 + 2\,H_2O$$

$$= \begin{matrix} C_6H_5 \cdot C \begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagup NSH \\ \diagdown NH \text{———} \end{matrix} \\ C_6H_5 \cdot C \begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown\!\!\!\diagdown NSH \end{matrix} \end{matrix}, \quad HS \diagup CS + 2\,CO_2 + 2\,H_2S\,.$$

Die bei der Analyse der ausgeschiedenen gelben Krystallschuppen gefundenen Resultate entsprechen der angegebenen Formel des benzenyldithiocarbamidosulfimsauren Benzenylamidosulfims:

0,2325 gr Substanz gaben 0,4065 gr Kohlensäure und 0,0965 gr Wasser.

0,2784 gr Substanz gaben 36,4 ccm Stickstoff bei 23°C und 756 mm Barometerdruck.

0,7086 gr Substanz gaben 1,7325 gr Ba SO_4.

	Theorie.		Versuch.		
C_{15}	180	47,37	47,70	—	—
H_{16}	16	4,21	4,61	—	—
N_4	56	14,74	—	14,66	—
S_4	128	33,68	—	—	33,57.
	380	100,00			

Den genauen Schmelzpunkt dieser Substanz zu ermitteln ist nicht möglich, da beim Erhitzen eine Zersetzung eintritt. Ungefähr scheint das Schmelzen das Körpers bei 134—136° einzutreten. Der Körper löst sich schwer in Wasser, noch schwerer in Alkohol, denen er beiden eine grüne Färbung erteilt. In Benzol-Ligroïn, Äther und Schwefelkohlenstoff ist es so gut wie unlöslich. Aus heifsen Lösungsmitteln ihn umzukrystallisieren ist nicht möglich, da er durch Erwärmen auch in Lösungen sehr schnell zerlegt wird, er wurde deshalb durch Auswaschen mit den verschiedenen Lösungsmitteln für die Zwecke der Analyse gereinigt. Die Mutterlauge der beschriebenen Krystalle bildet zwei Schichten, die von einander abgehoben werden können. Der ungelöste Schwefelkohlenstoff enthält nur metallischen Schwefel. Aus der alkoholischen Lösung läfst sich durch Salzsäure in grofser Menge das später zu beschreibende Benzenylazosulfimcarbosulfhydrat abscheiden und aus der bleibenden Lösung beim Eindampfen salzsaures Benzenylamidin gewinnen. Zugleich gebildetes Thiobenzamid wird mit dem Sulfhydrat ausgeschieden und kann von diesem durch heifses Wasser, in welchem es sich leicht löst, während das Sulfhydrat unlöslich ist, getrennt werden.

Da die in der Mutterlauge befindlichen Körper aufserdem als Spaltungsproducte des eben behandelten complicierten schwefelhaltigen Salzes auftreten können, so ist es von Interesse, diese Spaltungen, die über die Natur des übrigens ungemein unbeständigen Körpers einige Aufklärung geben können, zu betrachten.

Spaltung durch Säure. Bildung von Benzenylamidin.

$$C_6H_5 \cdot C\begin{matrix}\diagup NH \\ \diagdown NH_2\end{matrix} .$$

Aus dem benzenyldithiocarbamidosulfimsauren Benzenylamidosulfim war die Hoffnung vorhanden, durch Säuren einerseits die Benzenyldithiocarbamidosulfimsäure und andererseits Benzenylamidosulfim zu gewinnen. Leider erwiesen sich diese Körper indessen selbst gegen ganz verdünnte Säuren als zu unbeständig. Übergiefst man nämlich das dithiocarbaminsaure Salz mit einer solchen z. B. Salzsäure, so tritt eine völlige Zersetzung ein. Es entwickeln sich in heftiger Reaction Schwefelwasserstoff und Kohlensäure in Strömen und gleichzeitig erfolgt eine Abscheidung von Schwefel. Die salzsaure Lösung liefert nach dem Filtrieren und Eindampfen prachtvolle prismatische Krystalle von salzsaurem Benzenylamidin. Die Umwandlung verläuft glatt und gestattet eine bequeme Darstellung des Benzenylamidinchlorhydrats.

Die auf diesem Wege erhaltenen Krystalle wurden gepulvert und bis zum constanten Gewicht vorsichtig getrocknet und ergaben danach bei der Analyse folgende Resultate:

0,2885 gr Substanz gaben 0,5669 gr Kohlensäure und 0,1567 gr Wasser.

0,2212 gr Substanz gaben 34,8 ccm Stickstoff bei 24°C und 758 mm Druck.

0,3540 gr Substanz gaben 0,3209 gr Ag Cl.

		Theorie.		Versuch.	
C_7	84	53,67	53,59	—	—
H_9	9	5,75	6,03	—	—
N_2	28	17,89	—	17,59	—
Cl	35,5	22,68	—	—	22,43
	156,5	99,99			

Auch das Platindoppelsalz des Benzenylamidinchlorhydrats wurde behufs genauer Charakterisierung der Base dargestellt und analysiert.

0,3200 gr Substanz gaben 0,0958 gr Pt.

Berechnet für $(C_7 H_8 N_2, HCl)_2 Pt Cl_4$	Gefunden
Pt 30,00	29,94

Die Bildung des Benzenylamidins vollzieht sich nach dem Angeführten also wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$C_6 H_5 \cdot C\begin{matrix}=NSH \\ -NH \cdot CS \cdot SH \cdot NH_2\end{matrix} \quad \begin{matrix}NSH= \\ \end{matrix} C \cdot C_6 H_5 + 2\,HCl + 2\,H_2O$$

$$= 2\,C_6 H_5 \cdot C\begin{matrix}=NH \\ -NH_2\end{matrix}, HCl + CO_2 + 2\,H_2S + 2\,S\,.$$

Das Benzenylamidin selbst wurde aus der concentrierten Lösung seines salzsaurem Salzes durch Natronlauge als Öl abgeschieden. Das Öl wurde mit Äther ausgezogen und erstarrte nach dem Abdunsten des Äthers unter der Luftpumpe zu Krystallen, die bei 80° schmelzen[1]).

Auch der Versuch das Benzenylamidosulfim aus seinem benzenyldithiocarbamidosulfimsaurem Salze durch Alkalilauge abzuscheiden, schlug fehl. Man erhält hierbei gleichfalls unter Schwefelabscheidung reichliche Mengen des öligen Benzenylamidins.

Zersetzung des benzenyldithiocarbamidosulfimsauren Benzenylamidosulfims durch Erhitzen.

Bemerkenswerte Zersetzungsproducte bildet das benzenyldithiocarbamidosulfimsaure Benzenylamidosulfim beim Erhitzen. Es entwickelt sich nämlich schon unter 100°, am besten aber bei dieser Temperatur in reichlichen Mengen Schwefelwasserstoff und der Rückstand besteht in einer roten dickflüssigen Masse, die nach dem Erkalten allmählich zu einem festen glasartigen Körper erstarrt. Dieselbe wurde verkleinert und durch Lösungsmittel getrennt. Hat die Zersetzung bei Zutritt von Luft und während einer nicht zu kurzen Zeit stattgefunden, so zieht Äther aus dem Producte nur geringe Mengen von Thiobenzamid aus. Behandelt man den Rückstand mit wenig, völlig wasserfreiem Alkohol

[1]) Siehe auch Pinner und Klein, Ber. XI, 6.

oder besser mit Aceton, so erhält man eine rotbraune Flüssigkeit, welche beim Versetzen mit Säuren reichliche Mengen des weiter unten genauer beschriebenen Benzenylazosulfimcarbosulfhydrats $C_6H_5 \cdot C_2N_2S_2H$ liefert. Ungelöst bleibt eine weifse Masse, welche zum Teil aus Schwefel, zum Teil aus dem Thiosulfat des Benzenylamidins: $\left(C_6H_5 \cdot C\begin{matrix}=NH \\ NH_2\end{matrix}\right)_2 , H_2S_2O_3$ besteht. Dasselbe löst sich leicht in Wasser und wird aus einer sehr eingeengten Lösung durch Aceton in schönen perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkte 222° abgeschieden.

Analyse des Benzenylamidinthiosulfats:

0,2537 gr Substanz gaben 0,4396 gr Kohlensäure und 0,1225 gr Wasser.

0,2362 gr Substanz gaben 33 ccm Stickstoff bei 17° und 761 mm Druck.

0,3295 gr Substanz gaben 0,4364 gr $BaSO_4$.

	Theorie.		Versuch.		
C_{14}	168	47,46	47,26	—	—
H_{18}	18	5,08	5,36	—	—
N_4	56	15,82	—	16,24	—
S_2	64	18,08	—	—	18,18
O_3	48	13,56	—	—	—
	354	100,00			

Das Thiosulfat des Benzenylamidins zerfällt unter der Einwirkung von Säuren in Schwefel, schweflige Säure und Salze des Benzenylamidins. Bleinitrat fällt aus der wässerigen Lösung Bleithiosulfat.

Bleibestimmung im Bleithiosulfat:

0,2270 gr Substanz gaben 0,2142 gr $PbSO_4$.

Berechnet für PbS_2O_3	Gefunden
Pb 64,89	64,49 .

Die vom Bleithiosulfat abfiltrierte Lösung gab nach dem Fällen des überschüssigen Bleies mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen mit vieler conc. Salsäure schöne Krystalle des Benzenylamidinchlorhydrats.

Derartige Thiosulfate sind bereits in anderen Reihen dargestellt worden. So von Bernthsen der Körper:

$$\left(C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C\begin{matrix}=NH\\ -NH_2\end{matrix}\right)_2 , \; H_2S_2O_3 \; ^1).$$

Wurde das benzenyldithiocarbamidosulfimsaure Benzenylamidosulfim im Kohlensäurestrom unter völligem Ausschlufs von Luft zersetzt, so erfolgte die Zersetzung in der Weise, dafs sich neben dem Benzylazosulfimcarbosulfhydrat in grofser Menge Thiobenzamid und aufserdem Ammoniak und Schwefel bildeten, auch Benzonitril und Schwefelwasserstoff wurden, wohl als weitgehende Zersetzungsproducte, bisweilen beobachtet.

Sucht man für diese Zersetzungserscheinungen eine Erklärung, so mufs man wohl annehmen, dafs der nach Analogie anderer substituierter dithiocarbaminsaurer Aminbasen zu erwartende

Harnstoff $CS\begin{matrix}-NH \cdot C\begin{matrix}-C_6H_5\\ =NSH\end{matrix}\\ -NH \cdot C\begin{matrix}-C_6H_5\\ =NSH\end{matrix}\end{matrix}$ in den Temperaturen, unter

denen die Reaction stattfindet, ganz unbeständig ist und viel mehr in die Componenten $C_6H_5 \cdot C_2N_2S_2H$ und $C_6H_5 \cdot C\begin{matrix}=NHS\\ -NH_2\end{matrix}$ zerfällt, so dafs man für die beschriebene Zersetzungsreaction im ersten Stadium die Gleichung aufstellen kann:

$$C_6H_5 \cdot C\begin{matrix}=NSH \cdot \quad\quad NSH=\\ -NH \cdot CS \cdot SH \cdot NH_2-\end{matrix}C \cdot C_6H_5$$

$$= C_6H_5 \cdot C_2N_2S_2H + H_2S + C_6H_5 \cdot C\begin{matrix}=NSH\\ -NH_2\end{matrix} .$$

Das Benzenylamidosulfim ist aber gleichfalls nicht zu fassen und spaltet sich mit Zuhülfenahme des entstehenden Schwefelwasserstoffs nach der Gleichung:

$$C_6H_5 \cdot C\begin{matrix}=NSH\\ -NH_2\end{matrix} + H_2S = C_6H_5 \cdot CS \cdot NH_2 + NH_3 + S ,$$

womit das Auftreten von Thiobenzamid seine Erklärung findet.

---

[1]) Bernthsen, Ann. chem. pharm. 184, 321.

Findet die Zersetzung aber unter Luftzutritt statt, so bildet sich unter dem Einflusse des Sauerstoffs ein Oxydationsproduct, das Amidinthiosulfat, so dafs der Procefs sich nach der Gleichung vollzieht:

$$2\,C_6H_5\cdot C\begin{matrix}=NSH\\ NH\cdot CS\cdot SH\cdot NH_2\end{matrix}C\cdot C_6H_5+3\,O$$

$$=2\,C_6H_5\cdot C_2N_2S_2H+\left(C_6H_5\cdot C\begin{matrix}=NH\\ NH_2\end{matrix}\right)_2,H_2S_2O_3+H_2S+S\,.$$

Hiernach erklärt sich das Auftreten des Benzenylamidinthiosulfats, des Schwefelwasserstoffs und des Schwefels.

Die Bildung des Thiosulfats unter Oxydation durch den Sauerstoff der Luft kann nicht befremden, da auch der von Bernthsen beobachtete, bereits angeführte Körper aus dem Thioamid $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CS\cdot NH_2$, Schwefelwasserstoff und Ammoniak unter dem oxydierenden Einflusse der Luft entsteht.

Benzenylazosulfimcarbosulfhydrat.

$$C_6H_5\cdot C\begin{matrix}=N\cdot S\\ N\end{matrix}CSH\,.$$

Bei der Zersetzung des benzenyldithiocarbamidosulfimsauren Benzenylamidosulfims in der Hitze hat sich ein Körper $C_6H_5\cdot C_2N_2S_2H$ gezeigt. Es ist dieser identisch mit dem bereits früher von Schubart durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf die alkalische Lösung von Amidoxim aufgefundenen Product. In reiner Form und gröfserer Menge, als in dem oben beschriebenen Zersetzungsprocefs oder selbst als bei der Schubartschen Anordnung des Versuches erhält man denselben Körper, wenn man die dunkelrotbraune Mutterlauge des benzenyldithiocarbamidosulfimsauren Benzenylamidosulfims mit Säuren behandelt. Der Körper wird sofort in grofsen Mengen ausgeschieden und kann durch Lösen in Alkali und abermaliges Fällen mit Säuren und schliefsliches Umkrystallisieren aus Alkohol oder besser Eisessig rein erhalten werden.

Die Analysen ergaben:

0,1763 gr Substanz gaben 0,3184 gr Kohlensäure und 0,0550 gr Wasser.

0,1872 gr Substanz gaben 24,5 ccm Stickstoff bei 24,5° und 754 mm Druck.

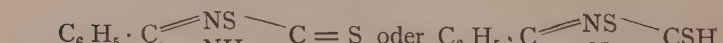
0,2579 gr Substanz gaben 0,6156 gr $BaSO_4$.

	Theorie.		Versuch.		
C_8	96	49,48	49,23	—	—
H_6	6	3,09	3,47	—	—
N_2	28	14,43	—	14,52	—
S_2	64	32,99	—	—	32,76
	194	99,99			

Der Körper bildet beim Auskrystallisieren aus heifsem Alkohol oder Eisessig schöne Nadeln vom Schmelzpunkt 162°.

Dieselben haben meist eine blasse Fleischfarbe, doch können sie auch beinahe farblos auftreten. Da es gelungen ist, den homologen Körper völlig farblos zu erhalten, so scheint die Annahme gerechtfertigt, dafs die geringe Färbung des Benzenylazosulfimscarbosulfhydrats von fremden Beimengungen herrührt, die indessen nur in so geringen Quantitäten vorhanden sind, dafs sie auf die Analyse keinen Einflufs haben, auch den Schmelzpunkt nicht mehr verändern, wie sich bei einem Vergleich der farblosen und schwach gefärbten Proben des Homologen gezeigt hat. Das Benzenylazosulfimcarbosulfhydrat ist in Wasser nahezu unlöslich, ebenso im kaltem Alkohol und kaltem Eisessig. Von conc. Schwefelsäure und Benzol wird es aufgenommen und aus der ersten Lösung durch Wasser, aus der zweiten durch Ligroïn abgeschieden. Aceton läfst die Substanz, die es sehr leicht löst, beim Verdunsten in kleinen, aber gut ausgebildeten Krystallen zurück.

Als Constitutionsformel wurde von Schubart entweder



aufgestellt, d. h. der Körper entspricht entweder dem Benzenyl-

imidoximcarbonyl Falck's $C_6H_5 \cdot C\begin{matrix}=NO\\-NH\end{matrix}CO$ [1]) oder den Azoximen $R \cdot C\begin{matrix}=NO\\-N\end{matrix}C \cdot R$. Die letztere Formel ist deswegen zu bevorzugen, weil der Körper eine ganz entschiedene Mercaptannatur zeigt, er ist stark sauer, seine Auflösung in Alkohol mit der äquivalenten Menge Natriumalkoholat giebt mit den Lösungen von Salzen der Schwermetalle, unlösliche metallhaltige organische Niederschläge. Mit Jodalkylen bilden sich schon bei gelindem Erwärmen schön krystallisierende Ester und besonders bezeichnend ist, dafs bei der Oxydation ein Bisulfid, welches durch Reduction leicht in das Sulfhydrat zurückverwandelt werden kann, entsteht. Die Annahme einer Ringbildung findet eine Bekräftigung in der grofsen Beständigkeit des Körpers. Heifse conc. Säuren vermögen ihn nicht zu zerstören. Wenn man ihn mit starker Salzsäure im Einschlufsrohr digeriert, so tritt erst bei 150° eine Zerstörung ein. Es treten Benzoësäure, Kohlensäure, Salmiak, Schwefelwasserstoff und Schwefel auf:

$$C_6H_5 \cdot C_2N_2S_2H + 4H_2O + 2HCl = C_6H_5 \cdot COOH + CO_2 + 2NH_4Cl + H_2S + S .$$

Was die Bildung des Benzenylazosulfimcarbosulfhydrats anbetrifft, so ist es nicht wahrscheinlich, dafs sie die Existenz des benzenyldithiocarbamidosulfimsauren Benzenylamidosulfims zur unbedingten Voraussetzung hat, wenn das Sulfhydrat auch zum grofsen Teil aus diesem Salze entsteht, wie das jederzeit gleichzeitige Auftreten von Benzenylamidin beweist. Es scheint vielmehr, als ob die Condensation zwischen Benzenylamidoxim und Schwefelkohlenstoff auch direct eintreten kann nach der Gleichung:

$$C_6H_5 \cdot C\begin{matrix}=NOH\\-NH_2\end{matrix} + CS_2 = H_2O + C_6H_5 \cdot C\begin{matrix}=NS\\-NH\end{matrix}CS .$$

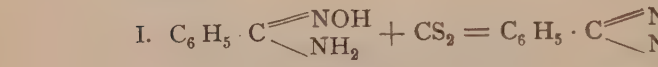
Eine Umlagerung eines Wasserstoffatoms in letzterem Körper würde das Sulfhydrat geben. Diese Reaction wird dadurch wahrscheinlich, dafs das benzenyldithiocarbamidosulfimsaure Benzenyl-

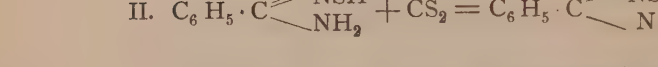
---

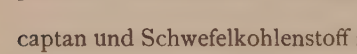
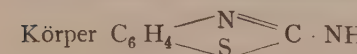
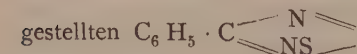
[1]) Falck, Ber. XVIII, 2467 und XIX, 1481.

amidosulfim mit Alkali nicht das Sulfhydrat bildet, sondern völlig zerstört wird. Wenn dieses dennoch nach Schubarts Verfahren beim Digerieren von Benzenylamidoxim und Schwefelkohlenstoff in alkalischer Lösung in gröfserer Menge gefunden wird, so kann es nicht aus dem gedachten Salze entstanden sein.

Sehr wahrscheinlich ist es auch, dafs sich zuerst Benzenylamidosulfim bildet und dieses sich mit Schwefelkohlenstoff condensiert:





Zur Stütze dieser letzteren Annahme sei auf eine hier möglicher Weise vorliegenden Analogie mit der von A. W. v. Hofmann beobachteten, sich gleichfalls ohne Bildung nachweisbarer Zwischenproducte vollziehenden Condensation zwischen o-Amidophenylmercaptan und Schwefelkohlenstoff zu dem Körper  hingewiesen[1]). In beiden Fällen reagiert der Schwefelkohlenstoff mit einer Sulfhydro- und einer Amidogruppe, die zu einander in der γ-Stellung stehen, getrennt im einen Falle durch zwei Kohlenstoffatome, im anderen durch ein Kohlenstoff- und ein Stickstoffatom, welch' letzterer bei Ringbildungen ja gern den Kohlenstoff vertritt. In beiden Fällen resultieren saure Körper, welche fünfgliedrige Ringe enthalten. Diese beiden Körper bilden leicht Äther und ein Bisulfid. Auch der von A. W. v. Hofmann durch Einwirkung von Phenylsenföl auf Amidophenylmercaptan erhaltene Körper  würde in dem von Koch durch Einwirkung von Phenylsenföl auf Benzenylamidoxim dargestellten  [2]) ein Analogon gefunden haben.

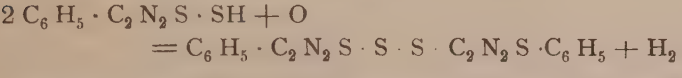
---

[1]) Vergl. S. 30. [2]) Koch, Ber. XXIV, 394.

Vom Benzenylazosulfimcarbosulfhydrat kann man also wohl annehmen, dafs es sowohl aus dem benzenyldithiocarbamidosulfimsauren Benzenylamidosulfim durch Erhitzen, als aus dem Benzenylamidoxim und Benzenylamidosulfim durch Schwefelkohlenstoff direct in Processen entsteht, die bei der Digestion von Benzenylamidoxim und Schwefelkohlenstoff neben einander stattfinden.

Benzenylazosulfimcarbodisulfid.

Übergiefst man Benzenylazosulfimcarbosulfhydrat mit verdünnter Salpetersäure, oder behandelt man es mit Chromsäuremischung und Kaliumpermanganat so treten aus zwei Molekülen je ein Wasserstoffatom aus und es bildet sich ein Bisulfid von der oben angegebenen Formel nach der Gleichung:



Dasselbe ist völlig indifferent und sehr beständig. Es löst sich nicht in Wasser, schwer in Äther, etwas leichter in Benzol. Von Alkohol oder Eisessig wird es erst bei einigem Kochen aufgenommen. Aus den beiden letzteren Lösungsmitteln krystallisiert es zunächst in feinen, biegsamen, concentrisch angeordneten, weifsen Nädelchen, die bald die ganze Flüssigkeit ausfüllen und in einen schwammigen Brei verwandeln. Beim Absaugen bilden die Krystalle eine silberglänzende, weiche verfilzte Masse. Der Schmelzpunkt ist 120°. Beim Reducieren in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam wird das Benzenylazosulfimcarbosulfhydrat oder vielmehr dessen Auflösung in Natriumalkoholatlösung gebildet, woraus mit Säuren das freie Sulfhydrat ausgeschieden wird. Das Verhalten dieses Bisulfids entspricht also genau dem der Bisulfide anderer Mercaptane.

Analyse des Benzenylazosulfimcarbodisulfids:

0,3223 gr Substanz gaben 0,5873 gr Kohlensäure und 0,0833 gr Wasser.

0,1652 gr Substanz gaben 21,5 ccm Stickstoff bei 16° und 744 mm Druck.

0,2794 gr Substanz gaben 0,6640 gr Ba SO_4.

	Theorie.		Versuch.		
C_{16}	192	49,74	49,71	—	—
H_{10}	10	2,59	2,87	—	—
N_4	56	14,51	—	14,85	—
S_5	128	33,16	—	—	32,64
	386	100,00			

Benzenylazosulfimcarbosulfäthyläther.

Beim Digerieren von äquivalenten Mengen von Benzenylazosulfimcarbosulfhydrat, Jodäthyl und Natriumalkoholat in absolut alkoholischer Lösung am Rückflufskühler oder in Druckflaschen entsteht ein beim Abdunsten des Alkohols zurückbleibendes Öl, welches, mit Wasser gewaschen und in Äther aufgenommen, nach dem Verdunsten dieses Lösungsmittels unter der Luftpumpe zu einem Krystallkuchen erstarrt. Die aus Alkohol umkrystallisierte Substanz schmilzt bei 49°. Sie ist unlöslich in Wasser, löst sich aber leicht in Alkohol, Äther und Aceton, etwas schwerer in Benzol.

Elementaranalyse des Benzenylazosulfimcarbosulfäthyläthers:

0,2096 gr Substanz gaben 0,4151 gr Kohlensäure und 0,0935 gr Wasser.

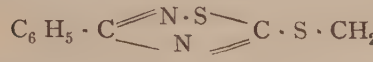
0,1606 gr Substanz gab 18,1 ccm Stickstoff bei 23,5°C und 766 mm Druck.

0,1856 gr Substanz gab 0,3881 gr Ba SO_4.

	Theorie.		Versuch.		
C_{10}	120	54,05	54,01	—	—
H_{10}	10	4,50	4,96	—	—
N_2	28	12,61	—	12,77	—
S_2	64	28,84	—	—	28,72
	222	100,00			

Beim Digerieren eines Moleküls Benzenylazosulfimcarbosulfhydrat mit 2 Molekülen Jodäthyl und der entsprechenden Menge Natriumalkohol erhält man denselben Körper. Es gelingt also nicht mehr als ein Radical in das Sulfhydrat einzuführen, was zur weiteren Sicherstellung der Formel dienen mufs.

Benzenylazosulfimcarbosulfobenzyläther.



Derselbe entsteht in genau gleicher Weise, wie der Aethyläther durch Digestion äquimolekularer Mengen von Benzenylazosulfimcarbosulfhydrat, Benzylchlorid und Natriumalkoholat. Auch dieser Äther bleibt beim Verdunsten des Alkohols als Öl zurück, kann mit Wasser gewaschen und mit Äther ausgezogen werden und erstarrt unter der Luftpumpe zu einer strahlig krystallinischen Masse. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert schmilzt er bei 79°. Er ist nicht so löslich in Alkohol und Äther, als der Aethyläther, unlöslich in Wasser, löslich in Benzol.

Die Elementaranalyse des Benzenylazosulfimcarbosulfobenzyläthers ergab:

0,2372 gr Substanz gaben 0,5478 gr Kohlensäure und 0,0965 gr Wasser.

0,1777 gr Substanz gaben 15,3 ccm Stickstoff bei 22° und 762 mm Druck.

0,4454 gr Substanz gaben 0,7252 gr $BaSO_4$.

	Theorie.		Versuch.		
C_{15}	180	63,38	62,99	—	—
H_{12}	12	4,23	4,52	—	—
N_2	28	9,86	—	9,78	—
S_2	64	22,53	—	—	22,36
	284	100,00			

p-homobenzenyldithiocarbamidosulfimsaures p-Homobenzenylamidosulfim.

Um die bei den im Vorstehenden behandelten Körpern beobachteten Bildungsweisen und Reactionen auf ihre Allgemeinheit zu prüfen, wurden die gleichen Versuche in einer anderen Reihe vorgenommen. Es empfahl sich dieselben an einem dem Benzenylamidoxim verwandten, in seinem Verhalten demselben möglichst ähnlichen Amidoxim vorzunehmen. Auf Anraten des Herrn Prof. Tiemann wählte ich dazu das beständige und aus dem entsprechenden Nitril leicht zu gewinnende p-Homobenzenylamidoxim und es ist gelungen, unter nur wenig veränderten experimentellen Bedingungen die Homologen der vorher beschriebenen Substanzen zu erhalten.

Zur Gewinnung des p-homobenzenyldithiocarbamidosulfimsauren p-Homobenzenylamidosulfim wurde p-Homobenzenylamidoxim mit einem Überschufs von Schwefelkohlenstoff übergossen und nur soviel Alkohol hinzugefügt, als unbedingt notwendig ist um das Amidoxim bei mittlerer Temperatur vollständig in Lösung zu halten. Das Gemisch wurde am Rückflufskühler 5 — 6 Stunden im gleichmäfsigen Sieden erhalten, wobei Ströme von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff entweichen. Bei raschem und zu heftigem Erhitzen, namentlich aber beim Stofsen der Flüssigkeit wird nur eine geringe oder gar keine Ausbeute erzielt. Man wendet deshalb bei dieser Operation zweckmäfsig Kochflaschen an, die im Innern bereits durch frühere Arbeiten angegriffen sind und deshalb eine rauhe Oberfläche haben, wodurch das Sieden des Schwefelkohlenstoffs erleichtert wird. Bei richtiger Handhabung des Versuchs verläuft die Reaction genau wie beim Benzenylamidoxim und es scheidet sich allmählich, oft indessen erst nach mehrtägigem Stehen, ein gelber Körper aus, dessen Analysen der oben angeführten Formel des p-homobenzyldithiocarbamidosulfimsauren p-Homobenzenylamidosulfims entsprechen:

0,2541 gr Substanz gab 0,4638 gr Kohlensäure und 0,1214 gr Wasser.

0,1306 gr Substanz gab 15,1 ccm Stickstoff bei 14° und 762 mm Druck.

0,6034 gr Substanz gab 1,3905 gr Ba SO_4.

	Theorie.		Versuch.		
C_{17}	204	50,00	49,78	—	—
H_{20}	20	4,90	5,31	—	—
N_4	56	13,73	—	13,64	—
S_4	128	31,37	—	—	31,65
	408	100,00			

Das p-homobenzenyldithiocarbamidosulfimsaure p-Homobenzenylamidosulfim zersetzt sich beim Erhitzen alsbald, einen Schmelzpunkt des Salzes anzugeben, ist deshalb nicht möglich. Die Verbindung ist unbeständig und läfst sich nicht umkrystallisieren. Unter den beschriebenen Bedingungen ihrer Bildung scheidet sie sich aber in nahezu reinem Zustande aus und wird durch Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff und etwas Alkohol analysenrein erhalten. Zur Prüfung ihrer Reinheit kann die Zersetzung einer Probe durch Salzsäure dienen. Es dürfen dabei aufser einer milchigen Trübung durch ausgeschiedenen Schwefel keinerlei ungelöste Rückstände bleiben, dieselben würden eine in der ursprünglichen Substanz gewesene Verunreinigung darstellen.

Auch in dieser Reihe gelang es nicht die substituierte Dithiocarbaminsäure oder das freie p-Homobenzenylamidosulfim zu gewinnen.

Bei dem Erhitzen oder durch chemische Agentien wurde das vorliegende Salz vielmehr analog dem benzenyldithiocarbamidosulfimsauren Benzenylamidosulfim zerlegt.

Bildung von p-Homobenzenylamidinchlorhydrat.

$$CH_3^4 \cdot C_6H_4 \cdot C^1 \begin{matrix} = NH \\ - NH_2 \end{matrix} \cdot HCl .$$

Das soeben beschriebene schwefelhaltige Salz geht, wie sein Homologes in der Benzenylreihe bei dem Versetzen mit Salzsäure

unter Entwickelung mit Schwefelwasserstoff und Kohlensäure sowie Abscheidung von Schwefel in salzsaures p-Homobenzenylamidin über, welches bei dem Einengen der filtrierten sauren Lösung in schönen, wasserhellen Prismen, die zu eigentümlichen Aggregaten verbunden sind, auskrystallisiert. Die gepulverte und bis zum constanten Gewicht bei 100° getrocknete Substanz zeigte den Schmelzpunkt 212° und die Analysen ergaben:

0,2040 gr Substanz gaben 0,4211 gr Kohlensäure und 0,1218 gr Wasser.

0,1423 gr Substanz gaben 19,7 ccm Stickstoff bei 11° und 761 mm Druck.

0,3674 gr Substanz gaben 0,3036 gr Ag Cl.

	Theorie.		Versuch.		
C_8	96	56,30	56,27	—	—
H_{11}	11	6,45	6,63	—	—
N_2	28	16,42	—	16,53	—
Cl	35,5	20,82	—	—	20,44
	170,5	99,99			

Aus der Lösung des Chlorhydrats fällt Platinchlorid das um 225° schmelzende Platindoppelsalz des p-Homobenzenylamidinchlorhydrats.

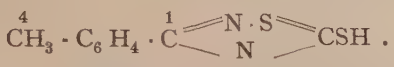
Platinbestimmung in demselben:

0,3281 gr Substanz gaben 0,0944 gr Pt.

	Berechnet für $(C_8 H_{10} N_2 HCl)_2 Pt Cl_4$	Gefunden
Pt	28,65	28,77 .

Das p-Homobenzenylamidinchlorhydrat läfst sich, wie das salzsaure Benzenylamidin, auch aus der Mutterlauge des substituierten dithiocarbaminsauren Salzes dieser Reihe in reichlicher Menge durch Salzsäure erhalten.

p-Homobenzenylazosulfimcarbosulfhydrat.



Diese Substanz läfst sich aufser auf dem von Schubart angegebenen Wege auch durch Erhitzen des p homobenzenyldithiocarbamidosulfimsauren p - Homobenzenylamidosulfim gewinnen. Das Sulfhydrat ist in diesem Falle durch Behandeln der Schmelze mit Säuren, Aufnehmen des ungelösten Rückstandes mit Alkalilauge und abermaliges Fällen mit Säuren am schnellsten zu isolieren. Am reichlichsten und reinsten wird der Körper aus der Mutterlauge des substituierten dithiocarbaminsauren Salzes gewonnen, wenn man dieselbe mit Salzsäure oder Schwefelsäure ansäuert. Die Ausbeute ist meist so reichlich, dafs die ganze Flüssigkeit in einen dicken Brei verwandelt wird. In der abzusaugenden Lösung befinden sich der angewandten Säuren entsprechende Amidinsalze. Über die Bildungsweise des vorliegenden Körpers gilt dasselbe, was beim Benzenylazosulfimcarbosulfhydrat gesagt wurde.

Das p-Homobenzenylazosulfimcarbosulfhydrat besitzt stark ausgesprochene saure Eigenschaften, löst sich leicht in Alkalien, aus welchen es durch Säuren gefällt wird, ist unlöslich in Wasser, nicht sehr leicht löslich in Äther und Aceton, leicht aber in heifsem Alkohol und kochendem Eisessig und schmilzt bei 166°. Es läfst sich am besten aus Alkohol umkrystallisieren, dem man vor dem Erkalten einige Tropfen Eisessig zusetzt. Man erhält die Krystalle gewöhnlich blafs braungelb gefärbt, doch ist es in einigen Fällen gelungen durch vielfache Reinigung oder Kochen mit Tierkohle vollkommen farblose Prismen zu erhalten. Namentlich geschah dies bei der Zersetzung des später behandelten Salzes des Sulfhydrats mit p-Homobenzenylamidin durch Säuren.

Elementaranalyse des p - Homobenzenylazosulfimcarbosulfhydrats:

0,2965 gr Substanz gaben 0,5639 gr Kohlensäure und 0,1081 gr Wasser.

0,2007 gr Substanz gaben 22,8 ccm Stickstoff bei 14° und 758 mm Druck.

0,4732 gr Substanz gab 1,0518 gr Ba SO_4.

	Theorie.		Versuch.		
C_9	108	51,92	51,87	—	—
H_8	8	3,85	4,05	—	—
N_2	28	13,47	—	13,33	—
S_2	64	30,76	—	—	30,52
	208	100,00			

p-Homobenzenylazosulfimcarbosulfäthyläther.

Dieser Äther bildet sich leicht, wenn man äquivalente Mengen von p-Homobenzenylazosulfimcarbosulfhydrat, Natriumalkoholat und Jodäthyl in absolut alkoholischer Lösung kurze Zeit am Rückflufskühler erwärmt. Nach dem Einengen und Erkalten der von dem ausgeschiedenen Jodnatrium abfiltrierten Lösung scheidet sich der Äther sofort in grofsen durchsichtigen Tafeln aus, die, aus wenig verdünntem Alkohol umkrystallisiert bei 37° schmelzen. Der Körper löst sich leicht in Äther, Aceton und Benzol.

Elementaranalyse des Äthers:

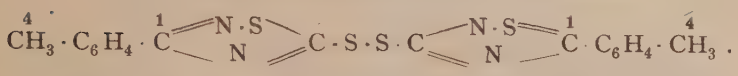
0,2084 gr Substanz gaben 0,4255 gr Kohlensäure und 0,0985 gr Wasser.

0,2087 gr Substanz gaben 21,3 ccm Stickstoff bei 17° und 754 mm Druck.

0,3588 gr Substanz gaben 0,7024 gr Ba SO_4.

	Theorie.		Versuch.		
C_{11}	132	55,93	55,66	—	—
H_{12}	12	5,09	5,24	—	—
N_2	28	11,86	—	11,75	—
S_2	64	27,12	—	—	26,89
	236	100,00			

p-Homobenzenylazosulfimcarbodisulfid.



Beim Übergiefsen des p-Homobenzenylazosulfimcarbosulfhydrats mit abgerauchter Salpetersäure tritt ein heftige Reaction ein, indem sich das entsprechende Disulfid bildet. Dasselbe ist ungemein beständig namentlich auch gegen Lösungsmittel. In Wasser und Äther ist es unlöslich, Alkohol, Eisessig und Aceton vermögen es selbst bei längerem Sieden am Rückflufskühler nur in ganz geringen Mengen aufzunehmen. Beim Erkalten geben sie es in langen, biegsamen, seideglänzenden Nadeln wieder ab. Am besten kann man das Disulfid dadurch rein gewinnen, dafs man es mit warmem Benzol, in welchem es sich ziemlich leicht löst, aufnimmt und mit absolutem Alkohol aus demselben fällt. Man erhält es so in feinen Nädelchen vom Schmelzpunkte 169°, die beim Absaugen in ähnlicher Weise, wie die des entsprechenden Benzenylkörpers verfilzen.

Elementaranalyse des p-Homobenzenylazosulfimcarbodisulfids:

0,2349 gr Substanz gaben 0,4516 gr Kohlensäure und 0,0747 gr Wasser.

0,1991 gr Substanz gaben 23,8 ccm Stickstoff bei 18° und 757 mm Druck.

0,5211 gr Substanz gaben 1,1656 gr Ba SO_4.

	Theorie.		Versuch.		
C_{18}	216	52,17	52,45	—	—
C_{14}	14	3,38	3,53	—	—
N_4	56	13,53	—	13,75	—
S_4	128	30,92	—	—	30,72
	414	100,00			

p-Homobenzenylamidinsalz des p-Homobenzenylazosulfimcarbosulfhydrats.

Endlich wurde in dieser Reihe noch ein Körper beobachtet, welcher besonders geeignet erscheint, die saure Natur des Sulfhydrats zu zeigen. Derselbe schied sich beim Stehen der vom p-homobenzenyldithiocarbamidosulfimsauren p-Homobenzenylamidosulfim abgesaugten Mutterlauge an der Luft in grofsen, wasserhellen, sehr gut ausgebildeten Krystallen vom Schmelzpunkte 172° aus. Beim Behandeln mit Salzsäure zerfällt der Körper glatt in unlösliches p-Homobenzenylazosulfimcarbosulfhydrat und salzsaures p-Homobenzenylamidin, welches gelöst bleibt, hieraus ergiebt sich die chemische Natur und Zusammensetzung des Körpers.

Die Analysen stehen mit obiger Formel im Einklang:

0,2304 gr Substanz gaben 0,5061 gr Kohlensäure und 0,1110 gr Wasser.

0,2118 gr Substanz gaben 30,2 ccm Stickstoff bei 18,5° und 756 mm Druck.

0,5757 gr Substanz gaben 0,8002 gr $BaSO_4$.

	Theorie.		Versuch.		
C_{17}	204	59,65	59,90	—	—
H_{18}	18	5,26	5,34	—	—
N_4	56	16,38	—	16,34	—
S_2	64	18,71	—	—	19,09
	342	100,00			

Das soeben beschriebene Salz läfst sich leicht aus seinen Componenten erhalten. Ich habe zu dem Ende äquimolekulare Mengen von p-Homobenzenylazosulfimcarbosulfhydrat und p-Homobenzenylamidinchlorhydrat in Alkohol gelöst, die äquivalente Menge Natriumalkohol ebenfalls in absolut alkoholischer Lösung, hinzugefügt, kurze Zeit erwärmt, von dem ausgeschiedenen Koch-

salz abfiltriert und den Alkohol vorsichtig abgedunstet. Es schied sich dabei das gesuchte Salz in schönen, wohlausgebildeten Krystallen aus, die in kalten Lösungsmitteln fast unlöslich sind, durch heifse leicht zersetzt werden, aber aus nicht ganz bis zum Sieden erhitzten Alkohol umkrystallisiert werden können.

Der experimentelle Teil der vorstehenden Arbeit wurde im Wintersemester 1889/90 im ersten chemischen Universitäts-Laboratorium zu Berlin begonnen und ebendort im Winter 1890/91 zu Ende geführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. Tiemann für die unausgesetzte Teilnahme und freundliche Unterstützung, die er meinen Arbeiten zu Teil werden liefs, meinen innigsten Dank auszusprechen.

THESEN.

I.

Die Hypothese, dafs die Electrolyten in verdünnten Lösungen in Ionen gespalten sind, ist nicht von allgemeiner Gültigkeit.

II.

Es müssen zwei Hydrate der schwefligen Säure angenommen werden; ihre Metallsalze sind unsymmetrisch konstituiert.

III.

In den Amidosäuren ist der Stickstoff fünfwertig.

VITA.

Natus sum, Gustavus Alexander Crayen, Lipsiis anno MDCCCLXV die XXVIII. Novembris patre Alexandro, matre Lysinca e gente Frege. Fidei addictus sum evangelicae. Frequentavi primum scholam privatam Lipsiis, deinde scholam ad Thuringiae silvam sitam, cui nomen est Schnepfenthal, postremo per sex annos gymnasium S. Nicolai Lipsiis. Hic maturitatis adeptus testimonium militari absoluto servitio in universitatibus Heidelbergensi et Berolinensi per novem semestria studiis me dedi chemicis, physicis, mineralogicis, philosophicis. Docuerunt me viri illustrissimi Bunsen, K. Fischer, de Hofmann, Rammelsburg, Tiemann, Kundt, Zeller, Ebbinghaus, Klein, Dubois-Reymond, Sell, Will Lasson; exercitationibus in laboratoriis virorum illustrissimorum de Hofmann, Tiemann, Kundt interfui. Quibus omnibus viris optime de me meritis gratias ago semperque habebo quam maximas.